

# Metallphosphide mit Mg, Mn, Cu, Co und Ni als thermoelektrische Materialien

Metal phosphides with Mg, Mn, Cu, Co and Ni as thermoelectric compounds

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Dennis Benjamin Henge

aus

Darmstadt

Tag der Einreichung: 29. April 2016

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juni 2016

Referent: Prof. Dr. B. Albert

Korreferent: Prof. Dr. J. J. Schneider

Darmstadt 2016

D 17



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT







---

Für meine Familie, meine Freunde und Magdalena.

---



---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>4</b>
2.1	Thermoelektrizität . . . . .	4
2.1.1	Physikalische Grundlagen . . . . .	4
2.1.1.1	Seebeck-Effekt . . . . .	4
2.1.1.2	Peltier-Effekt . . . . .	6
2.1.1.3	Thomson-Effekt . . . . .	6
2.1.1.4	Thomson-Relationen . . . . .	7
2.1.2	Thermoelektrische Größen . . . . .	7
2.1.2.1	zT-Faktor . . . . .	7
2.1.2.2	Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	8
2.1.2.3	Wärmeleitfähigkeit . . . . .	9
2.1.2.4	Temperaturleitfähigkeit . . . . .	10
2.1.2.5	Spezifische Wärme . . . . .	11
2.1.2.6	Dichte . . . . .	12
2.1.3	Thermoelektrische Generatoren und Wirkungsgrad . . . . .	12
2.1.4	Ansätze zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Apparaturen und Charakterisierungsmethoden</b>	<b>16</b>
3.1	Schutzgastechniken . . . . .	16
3.2	Quarzglasampullen . . . . .	17
3.3	Öfen . . . . .	18
3.4	Chemischer Gasphasentransport . . . . .	18
3.5	Spark Plasma Sintern . . . . .	19
3.6	Röntgenbeugung . . . . .	21
3.6.1	Allgemeines Prinzip . . . . .	21
3.6.2	Probenpräparation . . . . .	22
3.6.3	Pulverdiffraktometrie . . . . .	23
3.6.4	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	23
3.6.5	Einkristalldiffraktometrie und Strukturbestimmung . . . . .	23
3.6.6	Auswertung von Diffraktogrammen . . . . .	24
3.7	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	25
3.7.1	Allgemeine Prinzipien . . . . .	25
3.7.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	26
3.8	Quantifizierung von thermoelektrischen Eigenschaften . . . . .	27
3.8.1	Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit . . . . .	27
3.8.2	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit . . . . .	28
3.8.2.1	Thermische Diffusivität . . . . .	28
3.8.2.2	Dynamische Differenzkalorimetrie . . . . .	30

3.8.2.3	Bestimmung der Dichte . . . . .	32
3.9	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	32
3.10	Bestimmung magnetischer Eigenschaften . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Spezieller Teil</b>	<b>34</b>
4.1	Thermoelektrik: Stand der Literatur . . . . .	34
4.2	Zintl-Phasen . . . . .	36
4.2.1	Zintl-Klemm-Busmann-Konzept . . . . .	36
4.2.2	Zintl-Phasen als thermoelektrische Materialien: Stand der Literatur . . . . .	38
4.2.3	Erdalkalimetallphosphide, $MCuP$ . . . . .	40
4.2.3.1	Stand der Literatur . . . . .	40
4.2.3.2	Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen . . . . .	43
4.2.3.3	Synthesen und pulverdiffraktometrische Untersuchungen . . . . .	44
4.2.3.4	Thermoanalyse . . . . .	55
4.2.3.5	Verdichtung . . . . .	55
4.2.3.6	Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	57
4.2.3.7	Thermoelektrische Eigenschaften von $MgCuP$ und $Mg_{1-x}Mn_xCuP$ . . . . .	58
4.2.4	$MgCo_6P_4$ und $MnCo_6P_4$ . . . . .	64
4.2.4.1	Stand der Literatur . . . . .	64
4.2.4.2	Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen . . . . .	66
4.2.4.3	Synthesen . . . . .	67
4.2.4.4	Charakterisierung und Kristallstruktur von $MnCo_6P_4$ . . . . .	68
4.2.4.5	Thermoanalyse . . . . .	71
4.2.4.6	Verdichtung . . . . .	72
4.2.4.7	Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	72
4.2.4.8	Magnetische Eigenschaften . . . . .	74
4.2.5	System $Mg-Ni-P$ . . . . .	76
4.2.5.1	Stand der Literatur . . . . .	76
4.2.5.2	Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen . . . . .	77
4.2.5.3	Synthesen . . . . .	78
4.2.5.4	Pulverdiffraktometrische Charakterisierung . . . . .	79
4.2.5.5	Thermoanalyse . . . . .	80
4.2.5.6	Verdichtung . . . . .	81
4.2.5.7	Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	81
4.2.6	System $Sr/Ba-Ni-P$ . . . . .	84
4.2.6.1	Stand der Literatur . . . . .	84
4.2.6.2	Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen . . . . .	86
4.2.6.3	Synthesen . . . . .	86
4.2.6.4	Pulverdiffraktometrische Untersuchung . . . . .	88
4.2.6.5	Thermoanalyse . . . . .	90
4.2.6.6	Verdichtung . . . . .	91
4.2.6.7	Energiedispersive Spektroskopie . . . . .	92

---

4.2.6.8	Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	93
4.3	Mangantetraphosphide . . . . .	97
4.3.1	Stand der Literatur . . . . .	97
4.3.2	Synthese und Verdichtung von $\gamma$ -MnP <sub>4</sub> . . . . .	99
4.3.3	Charakterisierung von $\gamma$ -Mangantetraphosphid . . . . .	100
4.3.3.1	Strukturbestimmung . . . . .	100
4.3.3.2	Elektrische und magnetische Eigenschaften von $\gamma$ -MnP <sub>4</sub> . . . . .	107
4.3.4	Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen . . . . .	111
4.3.4.1	Stabilität der Modifikationen . . . . .	112
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>113</b>
<b>Anhang</b>		<b>115</b>
	Abbildungsverzeichnis . . . . .	115
	Tabellenverzeichnis . . . . .	120
	Literaturverzeichnis . . . . .	121
	Danksagung . . . . .	127
	Erklärung zur Dissertation . . . . .	128

---

## Veröffentlichungen

---

Teile der Arbeit sind bereits veröffentlicht worden oder wurden auf Tagungen vorgestellt.

---

## Publikationen

---

Dennis B. Henge, Martin Hermus, Christian F. Litterscheid, Norbert Wagner, Johannes Beck, Barbara Albert und Jakoah Brgoch, Discovery of  $\gamma$ -MnP<sub>4</sub> and the Polymorphism of Manganese Tetrphosphide, Inorg. Chem. **2015**, 54, 8761-8768

---

## Konferenzbeiträge

---

D. Henge, C. Litterscheid und B. Albert, New Modification of MnP<sub>4</sub>, Poster, 17. Vortragstagung, Innovative Materialsynthesen, 15. - 17. September 2014, Dresden, Deutschland.

D. Henge, C. Litterscheid und B. Albert, Synthese und Untersuchung einer neuen MnP<sub>4</sub>-Modifikation, Vortrag, Festkörperseminar, 19. Juni - 22. Juni 2014, Hirschegg, Österreich.

D. Henge und B. Albert, Zintl-ähnliche Phosphide als potentielle Thermoelektrika, Poster, Wissenschaftsforum Chemie, 01. – 04. September 2013, Darmstadt, Deutschland.

D. Henge und B. Albert, Zintl-like ternary phosphide compounds as promising thermoelectric compounds, Vortrag, 32nd International Conference on Thermoelectrics, 30. Juni – 04. Juli, 2013, Kobe, Japan.

M. Gürsoy, F. Stober, M. Möller, M. P. Nagu, D. Henge, G. Cordier und B. Albert, Thermoelektrik - Direktumwandlung von Abwärme in nutzbare Energie, Poster, 5. Darmstädter Energie-Konferenz, Komplexität der Energiewende, 28. Februar 2013, Darmstadt, Deutschland.

M. Gürsoy, F. Stober, M. Möller, M. P. Nagu, D. Henge, G. Cordier und B. Albert, Thermoelektrik - Direktumwandlung von Abwärme in nutzbare Energie, Poster, 4. Darmstädter Energie-Konferenz, Multidisziplinäre Perspektiven von Erneuerbaren Energien - Bewertung und Systemlösung, 01. März 2012, Darmstadt, Deutschland.

---

## 1 Einleitung

---

Die vermehrte Nutzung von erneuerbaren Energien, die Verringerung von  $\text{CO}_2$ -Emissionen und die verminderte Nutzung fossiler Energieträger sind internationale Ziele, durch deren Erreichung die „Klimawende“ eingeleitet werden soll. Die Steigerung der Effizienz von Energieumwandlungen ist hierbei ein wichtiger Baustein. Etwa die Hälfte des weltweiten Energieverbrauchs geht in Form von Abwärme verloren. Eine Nutzung dieser Abwärme zur zusätzlichen Energiegewinnung verringert sowohl den Energieverbrauch von fossilen Rohstoffen als auch die  $\text{CO}_2$ -Emission und hat einen volkswirtschaftlich hohen Nutzen. In Industrienationen sind Kraftwerke und Fahrzeuge die Hauptproduzenten von Abwärme. Thermoelektrische Materialien wandeln eine Wärmedifferenz durch den Seebeck-Effekt in elektrische Energie um und können so Energieeinsparungen erreichen.[1]

Vorteile von thermoelektrischen Generatoren (TEG) liegen u.a. in der modularen Bauweise, in den geringen Wartungskosten und im Potential, Energie ohne Abgas-Emission umzuwandeln. Die modulare Bauweise erlaubt den Bau von sehr kleinen Einheiten, die eine Anwendung im Automobil ermöglichen.[2] Da keine beweglichen Teile in einem thermoelektrischen Generator vorhanden sind, die sich abnutzen können, sind auch die Wartungskosten sehr gering.[1] Auch die Nutzung von Solarenergie mithilfe von TEG ist möglich. Nachteile einer Nutzung sind die momentan noch niedrigen Wirkungsgrade etablierter Systeme.[3–5]

Drei physikalische Größen sind ausschlaggebend für die Güte eines thermoelektrischen Materials: der Seebeck-Koeffizient, die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit. Gute Materialien besitzen hohe Seebeck-Koeffizienten, die die Fähigkeit zur Umwandlung von Wärme in elektrischen Strom beschreiben. Hohe elektrische Leitfähigkeiten ermöglichen es, den elektrischen Strom schnell zu transportieren. Niedrige Wärmeleitfähigkeiten sind wichtig, um den Temperaturgradienten, der den Seebeck-Effekt verursacht, aufrecht zu erhalten. Aus diesen drei Größen wird der thermoelektrische Gütefaktor  $zT$  berechnet, der eine dimensionslose Kennzahl ist. Gute momentan genutzte thermoelektrische Materialien besitzen  $zT$ -Faktoren um eins. Allerdings sind diese  $zT$ -Faktoren oft nur in einem kleinen Temperaturbereich optimal. Weitere Probleme bisher genutzter Thermoelektrika sind auch die hohe Dichte, die schlechte Verfügbarkeit bestimmter Elemente und die Toxizität von z.B.  $\text{PbTe}$  oder  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , die eine industrielle Nutzung oft unwirtschaftlich machen. Es ist also notwendig, neue, effizientere Thermoelektrika zu finden.

Daher ist die Erforschung möglichst vieler Materialien hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Güte in bestimmten Temperaturbereichen wichtig. Neben Clathraten oder Heusler-Phasen haben sich auch Zintl-Phasen aufgrund ihrer Eigenschaften als Thermoelektrika mit guten und durch Substitution steuerbaren Eigenschaften erwiesen. Zintl-Phasen haben häufig kleine Bandlücken und können in vielfältigen Elementkombinationen und Zusammensetzungen vorliegen. Einige Zintl-Verbindungen von Elementen der 15. Gruppe, darunter auch Phosphide, zeigen gute thermoelektrische Eigenschaften.[6–8]

Ziel dieser Arbeit war es, Zintl-ähnliche Phosphide zu synthetisieren, die Proben zu verdichten und die thermoelektrischen Eigenschaften zu charakterisieren. Insbesondere sollten dabei Verbindungen untersucht werden, die im mittleren Temperaturbereich von ca. 300 bis 800 °C gute

---

thermoelektrische Eigenschaften aufweisen und für eine Nutzung im Abgasstrang im Automobil geeignet sind. Die untersuchten Phosphide der allgemeinen Zusammensetzung  $E_xM_yP_z$  ( $E = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ;  $M = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$ ) besitzen neben einer leichteren Verfügbarkeit und geringerer Toxizität der Elemente gegenüber bisher genutzten Elementen auch eine niedrigere Dichte als z.B.  $\text{PbTe}$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . In dieser Arbeit werden die Hochtemperatur-Synthesen von Phosphiden und deren Charakterisierung mittels Röntgenbeugung und Rietveld-Methoden beschrieben. Die anschließende Entwicklung von Verdichtungsstrategien mittels Spark Plasma Sintern ist ein wesentlicher Aspekt. Mit dieser Methode ist es möglich, hochverdichtete Probenkörper zu erhalten. An den kompaktierten Probenkörpern wurden erstmalig die Messungen zur Bestimmung der Seebeck-Koeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeiten, der Temperaturleitfähigkeiten, der Dichten und der spezifischen Wärmen durchgeführt. Es wird gezeigt, dass bestimmte Phosphide im mittleren Temperaturbereich gute thermoelektrische Eigenschaften aufweisen.



---

## 2 Allgemeiner Teil

---

### 2.1 Thermoelektrizität

---

#### 2.1.1 Physikalische Grundlagen

---

Unter dem Begriff Thermoelektrizität werden die drei Effekte Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt zusammengefasst.[9] Diese beschreiben eine umkehrbare Wechselwirkung zwischen Temperatur und Elektrizität. Die drei Effekte wurden im frühen 19. Jahrhundert entdeckt.

Es können zwei Fälle unterschieden werden:

1. Die Erzeugung eines elektrischen Feldes durch eine Temperaturdifferenz nennt man Seebeck-Effekt.
2. Die Entstehung einer Temperaturdifferenz durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes nennt man Peltier-Effekt.

Der Thomson-Effekt beschreibt die Änderung des Wärmetransportverhaltens in einem Temperaturgradienten.

Die thermoelektrischen Effekte beruhen auf Thermodiffusionsströmen im Material. Elektronen mit einer höheren Temperatur besitzen eine höhere kinetische Energie als Elektronen mit einer niedrigeren Temperatur. Durch Diffusion entlang des Temperaturgradienten gelangen mehr Elektronen von der wärmeren Seite zur kälteren Seite als umgekehrt. Dies führt zu einer Erhöhung der Anzahl der Elektronen auf der kälteren Seite des Leiters. Aufgrund der resultierenden Ladungsverteilung entsteht ein elektrisches Feld mit einer Potentialdifferenz  $\Delta U$ , das der Diffusion entgegenwirkt.

In halbleitenden Materialien entsteht in einem Temperaturgradienten zusätzlich ein induzierter Ladungsträgergradient. Am wärmeren Ende werden mehr Elektronen in das Leitungsband (n-Leiter) bzw. in Akzeptorzustände (p-Leiter) angehoben. Durch den Gradienten wandern diese Elektronen zum kälteren Ende des Materials.

---

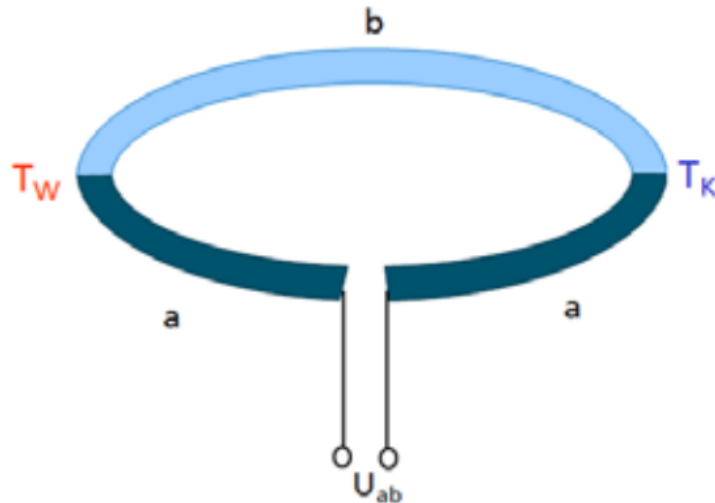
##### 2.1.1.1 Seebeck-Effekt

---

Der Seebeck-Effekt, 1821 entdeckt von Thomas Johann Seebeck, beschreibt die Entstehung einer elektrischen Spannung in einem Stromkreis, wenn zwischen den Enden von zwei verschiedenen Leitern eine Temperaturdifferenz vorliegt.[10] Der dabei entstehende elektrische Strom kann durch den Ausschlag einer Kompassnadel nachgewiesen werden. Diese Beobachtung führte zur Entwicklung des ersten Thermoelements.

Der thermoelektrische Schaltkreis besteht aus zwei Leitern und ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Zwei unterschiedliche Leiter, a und b, sind über zwei Kontaktstellen miteinander verbunden. Diese Kontaktstellen werden erwärmt oder gekühlt.

Die Spannung im entstehenden elektrischen Feld heißt Seebeck-Spannung und ist proportional zur Temperaturdifferenz. Der Proportionalitätsfaktor ist der Seebeck-Koeffizient, auch als Thermokraft oder –spannung bezeichnet; er ist materialspezifisch. Abhängig von der Art der Majoritätsladungsträger kann der Seebeck-Koeffizient positiv oder negativ sein. Für eine



**Abbildung 2.1.** Aufbau eines thermoelektrischen Schaltkreises

Elektronenleitung ergibt sich ein negatives, für eine Lochleitung ein positives Vorzeichen. Der Seebeck-Koeffizient  $\alpha$  [ $\mu\text{V}/\text{K}$ ] ist definiert als Änderung der Seebeck-Spannung  $U_{\text{Seebeck}}$  [ $\mu\text{V}$ ] mit der Temperatur und ist in Gleichung 2.1 aufgeführt.

$$\alpha = \frac{dU_{\text{Seebeck}}}{dT} \quad (2.1)$$

Für die Bestimmung der Seebeck-Spannung in einem Temperaturgradienten mit Temperatur  $T_h$  an der Heißeite [K] und Temperatur  $T_k$  an der Kaltseite [K] muss Gleichung 2.2 verwendet werden.

$$\Delta U_{\text{Seebeck}} = \int_{T_k}^{T_h} \alpha dT \quad (2.2)$$

In einem infinitesimal kleinen Ausschnitt eines Leiters in einem Temperaturgradienten  $\delta T$  lässt sich der Seebeck-Koeffizient näherungsweise wie in Gleichung 2.3 beschreiben.

$$\alpha \approx \frac{\pi^2 \cdot k_B^2 \cdot T}{2 \cdot e \cdot E_F} \quad (2.3)$$

$E_F$  = Fermi-Energie bei  $T = 0$  K

$e$  = Elementarladung

$k_B$  = Boltzmann-Konstante

Diese Definition ist für Metalle geeignet. Da für die Gleichung die Annahme getroffen wird, dass Elektronen im Leiter frei beweglich sind, gilt sie nicht für Halbleiter oder Isolatoren.

Die Messung der Thermospannung ergibt nur die Differenz der Seebeck-Koeffizienten. Dieser relative Seebeck-Koeffizient, der zwischen zwei Leitern auftritt, wird mit Platin als Referenz-

---

Element zum absoluten Seebeck-Koeffizient umgerechnet. T. J. Seebeck veröffentlichte 1823 eine erste thermoelektrische Spannungsreihe.

---

#### 2.1.1.2 Peltier-Effekt

---

Der Peltier-Effekt, 1834 entdeckt von Jean Charles Athanase Peltier, beschreibt die Umkehr des Seebeck-Effekts in einem geschlossenen Schaltkreis. Ein Stromfluss durch zwei unterschiedliche elektrische Leiter verursacht einen Temperaturgradienten an der Kontaktstelle und einen Wärmefluss  $\dot{Q}$  [J/s]. Seebeck-Effekt und Peltier-Effekt treten in einem stromdurchflossenen Thermopaar immer zusammen auf. Der Peltier-Effekt lässt sich mit Gleichung 2.4 beschreiben.

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \Pi_{1,2} \cdot I = (\Pi_1 - \Pi_2) \cdot I \quad (2.4)$$

$\Pi$  = Materialspezifischer Peltierkoeffizient [V]

$I$  = elektrische Stromstärke [A]

$\dot{Q}$  = Wärmefluss [J/s]

$Q$  = Wärmemenge [J]

Der Wärmefluss  $\dot{Q}$  beschreibt die Änderung der Wärme in einem Zeitintervall  $t$ . Abhängig vom Vorzeichen des elektrischen Stroms  $I$  ist der Wärmefluss positiv oder negativ. Dies bedeutet, dass einem System Wärme zugefügt oder entzogen werden kann. Bei Thermopaaren aus zwei Materialien wird ein Material gekühlt, das andere erwärmt. Dies lässt sich analog zum Seebeck-Koeffizienten über Thermodiffusionsströme erklären. Die im metallischen Leiter vorhandenen Elektronen transportieren Energie. Dabei besitzen Elektronen im Leitungsband eine höhere Energie als Elektronen im Valenzband. Bei einem Übergang eines Elektrons vom einem Material zum anderen ändert sich auch die Energie der Materialien. Diese Energieänderung zeigt sich an der Kontaktstelle der Materialien durch Wärmeaufnahme bzw. -abgabe. Die transportierte Energie entspricht dem Peltier-Koeffizienten.

Angewendet wird der Peltier-Effekt zur Kühlung, z.B. in Kühlschränken oder in Microchips.

---

#### 2.1.1.3 Thomson-Effekt

---

Der Thomson-Effekt beschreibt die Änderung des Wärmetransportverhaltens, wenn in einem stromdurchflossenen Leiter ein Temperaturgradient vorliegt. Ein elektrischer Leiter transportiert immer auch Wärme, abhängig von der Wärmeleitfähigkeit des Materials. In einem Temperaturgradienten transportiert dieser Leiter mehr oder weniger Wärme als ohne Temperaturgradient. Der Thomson-Effekt ist schwer zu quantifizieren, da die Erwärmung durch den Widerstand des Leiters den Thomson-Effekt überlagert. Der Thomson-Effekt lässt sich durch Gleichung 2.5 beschreiben.

$$Q = \rho \cdot I^2 - \mu \cdot I \cdot \frac{dT}{dx} \quad (2.5)$$

---

$\rho$  = spezifischer elektrischer Widerstand [ $\Omega \cdot \text{m}$ ]

$\mu$  = Thomson-Koeffizient [V/K]

Der erste Term beschreibt die Joule'sche Erwärmung, der zweite Term den Thomson-Effekt. Das Vorzeichen für den Thomson-Effekt ist abhängig von der Richtung des elektrischen Stromes.

---

#### 2.1.1.4 Thomson-Relationen

---

Die Thomson-Relationen beschreiben den Zusammenhang zwischen Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt. Thomson hat die drei Effekte, die alle auf Thermodiffusionsphänomenen beruhen, mathematisch beschrieben und verknüpft. Alle drei aufgeführten Effekte treten immer gleichzeitig auf und sind durch die Kelvin-Beziehungen miteinander verknüpft. Der Peltierkoeffizient  $\Pi$  lässt sich damit aus der Messung des Seebeck-Koeffizienten ermitteln und der Thomsonkoeffizient  $\mu$  aus der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten. Gleichungen 2.6 und 2.7 beschreiben die Zusammenhänge.

$$\Pi = \alpha \cdot T \quad (2.6)$$

$$\mu = T \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (2.7)$$

---

### 2.1.2 Thermoelektrische Größen

---

---

#### 2.1.2.1 zT-Faktor

---

Die Güte eines thermoelektrischen Materials wird durch den zT-Faktor beschrieben, welcher von Alternkirch entwickelt wurde.[11] Dieser setzt sich aus dem Seebeck-Koeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Wärmeleitfähigkeit zusammen. Wie aus Gleichung 2.8 ersichtlich ist, müssen für einen hohen zT-Faktor Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit möglichst hoch, die Wärmeleitfähigkeit möglichst niedrig sein. Bis vor wenigen Jahren war ein zT-Faktor von eins Stand der Literatur. Nach Optimierung von Materialien wurden nun auch zT-Faktoren über zwei publiziert.

$$zT = \frac{\alpha^2 \cdot \rho}{\kappa} \cdot T \quad (2.8)$$

Über den zT-Faktor lassen sich der Carnot-Wirkungsgrad und weitere Größen berechnen.[12] Für momentan genutzte Thermoelektrika beträgt der Wirkungsgrad etwa 10 %. Konventionelle Wärmekraftmaschinen besitzen stattdessen Wirkungsgrade über 30 %.

Der Zähler von Formel 2.8 wird auch als Powerfaktor PF bezeichnet.

$$PF = \alpha^2 \cdot \rho \cdot T \quad (2.9)$$

---

Wie im Folgenden ausgeführt, sind die drei Messgrößen miteinander verbunden. Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit sind abhängig von der Ladungsträger-Konzentration. Hierbei ist der Seebeck-Koeffizient reziprok zur Ladungsträger-Konzentration. Eine Erhöhung der Ladungsträger-Konzentration hat daher einen niedrigeren Seebeck-Koeffizienten und eine höhere elektrische Leitfähigkeit zur Folge.

---

#### 2.1.2.2 Elektrische Leitfähigkeit

---

Die elektrische Leitfähigkeit beschreibt das Vermögen eines Materials, elektrischen Strom zu leiten. Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  [S/m] entspricht dem Kehrwert des spezifischen elektrischen Widerstands.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.10)$$

Eine einfache Beschreibung des elektrischen Widerstands erfolgt mit der Drude-Theorie.[13] Sie ist für Metalle gültig und beschreibt einen Festkörper als bestehend aus positiv geladenen Atomrümpfen und freien Elektronen. In diesem Leiter kommt es zu Kollisionen zwischen den Elektronen und den Atomrümpfen. Diese Kollisionen führen zu einer Reduzierung der Geschwindigkeit der Elektronen. Die wichtigste Größe zur Beschreibung des Modells ist die mittlere Stoßzeit  $\tau$  [1/s]. Diese beschreibt den zeitlichen Abstand zwischen zwei Kollisionen. Die mittlere Stoßzeit ist proportional zur Temperatur. Mit diesem Modell lässt sich die sinkende elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur bei Metallen erklären. Der Kehrwert der Stoßzeit ist ein Maß für die Anzahl der Stöße und wird auch als Streurate bezeichnet. Die mathematische Beschreibung der Drude-Leitfähigkeit ist in Gleichung 2.11 gezeigt.

$$\sigma_D = \frac{e^2 \cdot \tau \cdot n}{m} \quad (2.11)$$

$\sigma_D$  = Drude-Leitfähigkeit [S/m]

$n$  = Ladungsträgerdichte [ $m^{-3}$ ]

$m$  = Masse eines Elektrons [kg]

Eine verbesserte Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt mit der Sommerfeld-Theorie.[14] Hierbei werden für die Stoßzeit nur die Elektronen an der Fermi-Kante berücksichtigt. Die Masse der Elektronen wird mit einer effektiven Masse berücksichtigt, da Elektronen im Festkörper eine richtungsabhängige Masse besitzen.

Allgemein ist die elektrische Leitfähigkeit direkt proportional zu der Anzahl der Ladungsträger. Als Ladungsträger können nicht nur schwach gebundene Elektronen, sondern auch Ionen oder delokalisierte Elektronen betrachtet werden.

In einem Festkörper müssen unterschiedliche Streuarten berücksichtigt werden. Elektronen können nicht nur an Atomrümpfen, die sogenannte Phononenstreuung, sondern auch an anderen Elektronen, an Fremdatomen oder Fehlstellen gestreut werden. Eine Beschreibung des

Einflusses dieser unterschiedlichen Streuarten auf die elektrische Leitfähigkeit erfolgt mit der Matthiessen'schen Regel (Gleichung 2.12).

$$\rho = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{Phononen}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Elektron-Elektron}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Defekte}}} + \dots = \frac{1}{\sigma} \quad (2.12)$$

Ein Modell zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften in einem regelmäßigen Festkörper ist das Bändermodell. In diesem wird ein Festkörper als ein streng periodisches Gitter von Atomrümpfen beschrieben. In diesem Festkörper sind eine Vielzahl an Energieniveaus vorhanden, die einen sehr kleinen energetischen Abstand besitzen und deshalb als kontinuierlich betrachtet werden können. Daher werden diese Energieniveaus zu einem Energieband zusammengefasst. Als Bandstruktur wird hierbei die Auftragung des Energieverlaufs der Bänder gegen den Wellenvektor  $k$  bezeichnet. Hierbei kann zwischen Valenzband und Leitungsband unterschieden werden. Aus dem energetischen Abstand zwischen diesen beiden Bändern, der sogenannten Bandlücke, lässt sich eine grobe Einteilung hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit vornehmen. Überlappen sich Valenz- und Leitungsband, so liegt ein Metall oder Halbmetall vor. Dies bedeutet, dass die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur sinkt. Liegt ein Abstand von weniger als 4 eV zwischen Valenz- und Leitungsband vor, so spricht man von einem Halbleiter, die elektrische Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Temperatur. Bei einem Abstand von größer als 4 eV ist das Material ein elektrischer Isolator und leitet keinen Strom.[15]

Es wird zwischen direkter und indirekter Bandlücke unterschieden. Bei einer direkten Bandlücke liegt das Maximum des Valenzbandes genau unter dem Minimum des Leitungsbandes. Im Falle einer indirekten Bandlücke sind Minimum und Maximum nicht direkt untereinander, sondern um einen gewissen Betrag des Wellenvektors  $k$  entlang der  $x$ -Achse verschoben.

Die Bandlücke lässt sich mit einer sogenannten Arrhenius-Auftragung der experimentellen Daten bestimmen. Hierbei wird der natürliche Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur berechnet (Gleichungen 2.13 und 2.14). Die Bandlücke  $E_G$  ergibt sich aus der Steigung  $m$  wie folgt:

$$m = -\frac{E_G}{2k_B} \quad (2.13)$$

$$E_G = -2 \cdot m \cdot k_B \quad (2.14)$$

Auch aus der Messung des Seebeck-Koeffizienten kann nach Goldsmid und Sharp die Bandlücke bestimmt werden.[16]

---

### 2.1.2.3 Wärmeleitfähigkeit

---

Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  [W/mK] ist ein Maß für den Wärmetransport in einem Material. Sie setzt sich, wie aus Gleichung 2.15 ersichtlich, aus drei physikalischen Größen zusammen. Die

---

Wärmeleitfähigkeit ist das Produkt von Dichte  $\rho$  [kg/cm<sup>3</sup>], Temperaturleitfähigkeit  $\alpha_T$  [m<sup>2</sup>/s] und der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  [J/kg K].

$$\kappa = \rho \cdot \alpha_T \cdot c_p \quad (2.15)$$

Die Wärmeleitfähigkeit, auch thermische Leitfähigkeit genannt, beschreibt die Wärmeleitung eines Materials in einem Temperaturgradienten. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik erfolgt der Wärmestrom von der heißen zur kalten Seite. Der Wärmestrom ist definiert als Änderung der transportierten Wärme pro Zeit  $t$  [s]. Gemäß Gleichung 2.16 ändert sich auch die Temperatur mit der Weglänge und verknüpft so Wärmestrom und Wärmeleitfähigkeit.

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = -\kappa \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2.16)$$

Es gibt drei grundlegende Mechanismen der Wärmeübertragung: Wärmekonvektion, Wärmeleitung und Wärmestrahlung. Alle Mechanismen beschreiben den Transport von Wärmeenergie von einem Ort mit Temperatur  $T_1$  zu einem Ort mit Temperatur  $T_2$ .

Die Wärmeleitfähigkeit lässt sich in zwei Anteile trennen: einen elektronischen Anteil  $\kappa_e$ , bedingt durch den Wärmetransport durch Elektronen, sowie einen Phononen-Anteil  $\kappa_p$ , der die Wärmeleitfähigkeit durch Phononen im Gitter beschreibt.

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_p \quad (2.17)$$

Nach dem Gesetz von Wiedemann-Franz, Gleichung 2.18, sind bei metallischen Leitern elektrische Leitfähigkeit und der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit über die Lorentz-Zahl als Proportionalitätskonstante miteinander verknüpft:

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = L \cdot T \quad (2.18)$$

Für metallische Leiter lässt sich über das Gesetz von Wiedemann-Franz der elektronische Anteil  $\kappa_e$  berechnen und damit auch der Phononen-Anteil  $\kappa_p$  bestimmen, wenn die Gesamtleitfähigkeit bekannt ist.

---

#### 2.1.2.4 Temperaturleitfähigkeit

---

Die Temperaturleitfähigkeit  $\alpha_T$ , auch thermische Diffusivität genannt, beschreibt die Änderung der räumlichen Verteilung von der Temperatur mit der Zeit durch Wärmeleitung. Sie ist damit abhängig von einem Temperaturgradienten und stoff- und temperaturspezifisch. Die Temperaturleitfähigkeit beschreibt im Gegensatz zu der Wärmeleitung instationäre Effekte und wird über eine Fourier'sche Differentialgleichung, Gleichung 2.19, ausgedrückt.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \cdot \Delta T \quad (2.19)$$

---

#### 2.1.2.5 Spezifische Wärme

---

Die spezifische Wärme  $C$  [J/kgK], auch Wärmekapazität genannt, ist die Menge an Wärme, die ein Körper bei einer Temperaturänderung aufnehmen bzw. abgeben kann, und sie wird über Gleichung 2.20 beschrieben.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.20)$$

Da die spezifische Wärme eine extensive Größe ist, unterscheidet man Wärmekapazität bei konstantem Druck und bei konstanten Volumen. Da die Wärmekapazität proportional zur Masse und zur molaren Masse ist, muss zwischen der spezifischen Wärmekapazität, Gleichung 2.21, und der molaren Wärmekapazität, Gleichung 2.22, unterschieden werden. Sie sind über die molare Masse miteinander verknüpft.

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.21)$$

$$c_{mol} = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.22)$$

Die Wärmekapazitäten werden mit kalorimetrischen Methoden gemessen, z.B. mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC).

Da die experimentelle Bestimmung der Wärmekapazität sehr aufwendig ist, wird für Metalle zu ihrer Abschätzung oft die Regel von Dulong-Petit angewendet.[17] Die spezifische Wärmekapazität ist stark von der Temperatur abhängig, allerdings kann diese Abhängigkeit bei höheren Temperaturen vernachlässigt werden. Es wird stattdessen angenommen, dass sechs Freiheitsgrade in jedem System angeregt werden, je drei der kinetischen und der potentiellen Energie. Jeder dieser Freiheitsgrade nimmt die Wärmemenge von  $k_B T/2$  auf. Dies bedeutet, dass die innere Energie eines Atoms  $3 k_B T$  beträgt. Wird dieser Wert mit der Avogadro-Konstante multipliziert, ergibt sich der Wert für ein System mit einem Mol Teilchen zu

$$U_{mol} \approx 3k_B \cdot T \cdot N_A \quad (2.23)$$

$k_B$  = Boltzmann-Konstante [J/K]



---

Nach der Regel von Dulong-Petit beträgt die molare Wärmekapazität bei hohen Temperaturen gemäß Gleichung 2.24

$$c_{mol} = \frac{\Delta U_{mol}}{\Delta T} \approx 3R \approx 25 \frac{J}{molK} \quad (2.24)$$

und ist demnach unabhängig von der Temperatur. Diese Näherung eignet sich prinzipiell für Metalle.

---

#### 2.1.2.6 Dichte

---

Die Dichte ist eine Größe, die zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit notwendig ist. Sie dient auch dazu, die Kompaktierung einer Probe zu beschreiben. Die Dichte ist wie folgt definiert:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.25)$$

Die für diese Arbeit verwendeten Dichten sind die kristallographische und die pyknometrische Dichte. Die kristallographische Dichte ist die Dichte, welche sich aus der Elementarzelle der Verbindung ergibt. Sie ist definiert als Verhältnis der Massen der Atome bezogen auf das Volumen der Elementarzelle.

$$\rho_{krist} = \frac{m_{EZ}}{V_{EZ}} \quad (2.26)$$

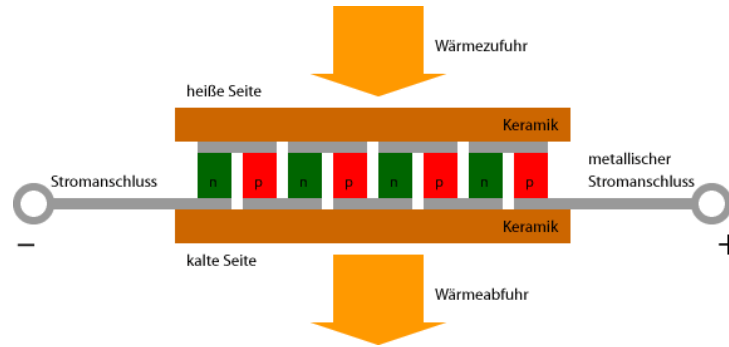
---

#### 2.1.3 Thermoelektrische Generatoren und Wirkungsgrad

---

Die Anwendung der thermoelektrischen Materialien erfolgt in thermoelektrischen Generatoren. Diese sind Apparaturen, welche die Abwärme von z.B. Automobilen oder Kaminen in elektrischen Strom umwandeln. Die Generatoren enthalten Generatorpaare, bestehend aus n- und p-leitenden Materialien. Anzahl der Paare und Schaltung variieren dabei je nach Anwendung und Leistung.[18] Die Kombination von n- und p-Materialien führt zur Ausbildung einer Spannung zwischen den Kontaktstellen der Materialien. Ursache ist die Wanderung der Elektronen vom n-Typ-Material zum p-Typ-Material und der umgekehrte Transport der Löcher. Es stellt sich dabei ein Gleichgewichtspotential ein, das abhängig von der Temperatur an der Kontaktstelle und der Differenz der Seebeck-Koeffizienten ist. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

Der thermoelektrische Wirkungsgrad ist eine Größe, die verwendet wird, um einen Generator zu quantifizieren und um seine Effizienz zu beschreiben. In aktuell genutzten Wärmekraftmaschinen, wie z.B. einem Verbrennungsmotor, beträgt der Wirkungsgrad ca. 30 %. Durch Weiterentwicklung kann der Wirkungsgrad in Maschinen zur Energieerzeugung, z.B. einer kombinierten Gasturbine, auf ca. 60 % gesteigert werden.[20] Da jedoch ein Teil der Primärenergie immer noch in Form von Wärme verloren geht, können thermoelektrische Generatoren helfen, die Effizienz dieser Maschinen zu steigern.



**Abbildung 2.2.** Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Generators.[19]

Allgemein ist der Wirkungsgrad (Gleichung 2.27) durch das Verhältnis zwischen aufgenommener Energie  $P_{auf}$  und abgegebener Energie  $P_{ab}$  definiert.

$$\eta = \frac{P_{auf}}{P_{ab}} \quad (2.27)$$

Der höchste, erreichbare Wirkungsgrad lässt sich aus dem Carnot-Kreisprozess ableiten. Der Carnot-Wirkungsgrad ist wie in Gleichung 2.28 definiert.[21]

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_H - T_K}{T_H} = 1 - \frac{T_K}{T_H} \quad (2.28)$$

Der Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generator ist über den zT-Faktor und über den Carnot-Wirkungsgrad definiert (2.29. Hierbei wird die höchste und niedrigste Prozesstemperatur für den Carnot-Wirkungsgrad berücksichtigt.

$$\eta_{TEG} = \frac{\sqrt{1 + zT} - 1}{\sqrt{1 + zT} + \frac{T_K}{T_H}} \cdot \eta_{Carnot} \quad (2.29)$$

---

#### 2.1.4 Ansätze zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften

---

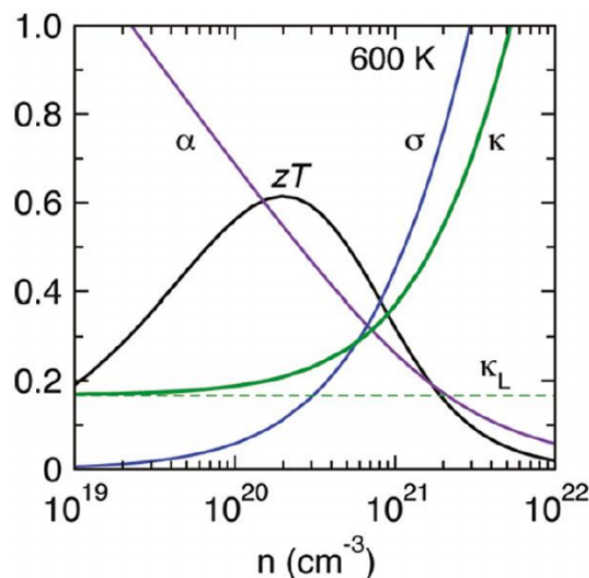
Es sind verschiedene Ansätze zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften postuliert worden, die im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Alle drei thermoelektrischen Größen sind abhängig von der Ladungsträger-Konzentration. Für den Seebeck-Koeffizienten führen gemäß Gleichung 2.30 niedrige Ladungsträger-Konzentrationen zu hohen Werten. Dies bedeutet, dass der Seebeck-Koeffizient für Isolatoren sehr hoch ist, für metallische Leiter dagegen sehr niedrig.

$$\alpha = -\frac{8\pi^2 \cdot k_B^2}{3e \cdot h^2} \cdot m^* \cdot T \cdot \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{3/2} \quad (2.30)$$

Da die elektrische Leitfähigkeit gemäß Gleichung 2.11 aber direkt proportional zur Ladungsträger-Konzentration ist, ergibt sich die Herausforderung, einen Kompromiss zwischen einem hohen Seebeck-Koeffizienten und einer hohen elektrischen Leitfähigkeit zu finden.

Die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit von der Ladungsträger-Konzentration ist für mehrere thermoelektrische Materialien untersucht worden. Hierbei stellte sich heraus, dass es eine optimale Ladungsträger-Konzentration gibt, die zu einem maximalen  $zT$ -Faktor für das untersuchte Material führt.[22] Es wurde aus den Untersuchungen bestätigt, dass eine zu hohe Ladungsträger-Konzentration zwar eine hohe elektrische Leitfähigkeit bedingt, jedoch auch einen niedrigen Seebeck-Koeffizienten und eine hohe Wärmeleitfähigkeit. Eine zu niedrige Ladungsträger-Konzentration führt dagegen zu einem hohen Seebeck-Koeffizienten, aber zu einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit. In Abbildung 2.3 ist die Abhängigkeit der thermoelektrischen Größen von der Ladungsträgerkonzentration für die Verbindung  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_{30+x}$  beispielhaft gezeigt.



**Abbildung 2.3.** Abhängigkeit der thermoelektrischen Größen von der Ladungsträgerkonzentration für  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_{30+x}$ . [23, 24]

Der höchste  $zT$ -Wert ergibt sich für diese Verbindung für eine Ladungsträgerkonzentration im Bereich von  $10^{20}$  bis  $10^{21}/\text{cm}^3$ .

Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit werden mehr Ladungsträger in das vorhandene System gebracht. Die Optimierung der Ladungsträgerkonzentration kann durch Substitution eines Elements mit anderer Valenzelektronenzahl ohne Änderung der Kristallstruktur erfolgen. Die resultierende Leitfähigkeit ist abhängig von der Anzahl der eingebrachten Ladungsträger. Nach dem Gesetz von Wiedemann-Franz, Gleichung 2.18, führt für Metalle eine höhere elektrische Leitfähigkeit jedoch auch zu einer höheren Wärmeleitfähigkeit. Daher ergibt eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit nicht immer eine Verbesserung des  $zT$ -Faktors.

Ein weiterer wichtiger Ansatz zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften ist die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit. Diese setzt sich wie oben beschrieben aus einem phononischen und einem elektronischen Anteil zusammen. Ziel ist die Verringerung der phononischen

---

Wärmeleitfähigkeit, die durch Veränderung des Kristallgitters erreicht werden kann. Durch Einbau von größeren strukturellen Einheiten, z.B. isoliert vorliegenden Koordinationspolyedern oder Elementen mit einer höheren Masse oder einem größeren Radius wird die Phononenstreuung verringert. In der Literatur wird dieses Phänomen als “phonon scattering“ und “rattling“ beschrieben.[25–29]

In den 1990ern wurde von Hicks und Dresselhaus vorhergesagt, dass niedrige Wärmeleitfähigkeiten für niederdimensionale Überstrukturen zu erwarten sind.[30] In nanoskaligen Schichten ändert sich z.B. die Ladungsträgermobilität parallel zur Schicht nicht, die Ladungsträger sind aber in dieser Schicht gebunden. Für Phononen gilt, dass diese an Grenzflächen zu benachbarten Schichten gestreut werden. Dies führt zu einer Reduktion der Wärmeleitfähigkeit. Dieser Ansatz, die Begrenzung der Größe auf den Nanobereich, hat zu einer großen Verbesserung der zT-Faktoren geführt.[31–34] Es gibt aber eine Vielzahl an Problemen beim Einsatz von nanoskaligen Thermoelektrika.[35] Z.B. können nanoskalige Thermoelektrika durch Sintern ihre Eigenschaften verlieren, und es kann notwendig sein, sie durch Einkapselung zu schützen.[36]

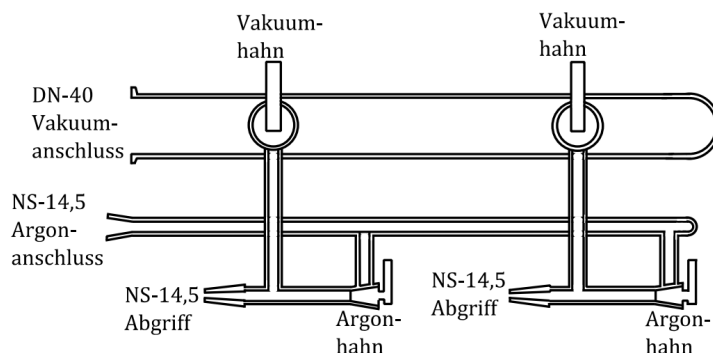
Das Konzept „Elektronen-Kristall/Phononen-Glas“ von Slack[37] zielt darauf ab, die gegenseitige Beeinflussung der thermoelektrischen Größen zu verringern. „Elektronen-Kristall/Phononen-Glas“ beschreibt ein ideales thermoelektrisches Material als einen Stoff, der elektrische Eigenschaften wie ein Kristall besitzt, jedoch Wärmeleitfähigkeiten von amorphen Materialien wie Gläsern aufweist. Man erwartet, diese Kombination von Eigenschaften bevorzugt für komplexe Kristallstrukturen mit großen Elementarzellen anzutreffen.

### 3 Apparaturen und Charakterisierungsmethoden

#### 3.1 Schutzgastechniken

Für die Handhabung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Ausgangsstoffen wie Erdalkalimetallen und Produkten ist die Nutzung von Schutzgastechniken notwendig. Es wird dabei unter Schutzgas oder im Vakuum gearbeitet, um den Kontakt mit Luft und Feuchtigkeit auszuschließen. Hierbei stehen zwei Techniken zur Verfügung: Die Arbeit mit Schlenk-Anlagen und die Arbeit in Handschuhkästen. Die Handschuhkästen sind mit Inertgas, z.B. Argon, gefüllte Edelstahlkästen, an denen auf der Frontseite Fenster vorhanden sind. In diesen Fenstern sind gasdichte Handschuhe angebracht, die das Arbeiten im Handschuhkasten ermöglichen. Benötigte Substanzen und Reaktionsgefäße können über evakuierbare Schleusen, die mit Argon gefüllt werden, in das Innere eingebracht werden. Zur Verhinderung einer Kontamination wird das Evakuieren und Füllen mit Argon mehrfach wiederholt.

Mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen kann außerhalb von Handschuhkästen mithilfe der Schlenk-Technik gearbeitet werden. Schlenk-Gefäße bestehen aus Glas und können über Schliiffverbindungen und Hähne mit Hilfe einer Schlenk-Anlage evakuiert oder mit Inertgas geflutet werden. Vor der Benutzung müssen an allen Schlenk-Gefäßen die Schliiffe mit Klammern gesichert werden. Die Schlenk-Gefäße müssen vor Benutzung sorgfältig ausgeheizt werden, um eine Kontamination mit Sauerstoff oder Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Die verwendete Schlenk-Anlage besteht aus einer Vakuumpumpe, einem Vakuumverteiler mit Zweigegehähnen und Kühlfalle und ist in Abbildung 3.1 schematisch gezeigt.



**Abbildung 3.1.** Schematische Darstellung einer Schlenk-Anlage.[38]

Als Inertgas wird Argon aus der hauseigenen Leitung (Argon 4.6, Air Liquide, Reinheit 99,996 %) verwendet. Zur Aufreinigung des Argons werden mehrere hintereinander geschaltete Trockentürme verwendet. In diesen Trockentürmen befindet sich Orangegel, Kaliumhydroxid, Molsieb 3 Å und Phosphorpentoxid auf Silica-Träger. Diese sollen mögliche Verunreinigungen aus dem Edelgas entfernen. Eventuell vorhandene Reste an Sauerstoff und Stickstoff werden in einem speziellen Ofen, einem mit Titanschwamm gefüllten Quarzglasrohr, das auf 700 °C erhitzt wird, entfernt. Hierbei werden Titandioxid und Titanitrid abgeschieden. Um die Kontamination der Schlenk-Gefäße während des Befüllens mit chemischen Substanzen zu verhindern,

---

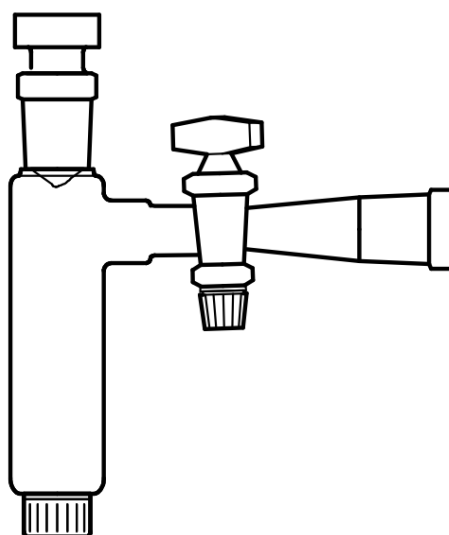
darf nur im Argon-Gegenstrom gearbeitet werden. Durch die Zweiwegehähne kann entweder im Vakuum oder im Inertgas-Überdruck gearbeitet werden und so eine Kontamination von Ausgangsstoffen, Zwischenprodukten und Produkten ausgeschlossen werden. Als Vakuum-Pumpe wird eine Pumpe Typ RV3 der Firma Leybold verwendet. Der Innendruck in der Anlage wird mit einem Wärmeleitungs-Vakuummeter nach Pirani der Firma Edwards kontrolliert.

---

### 3.2 Quarzglasampullen

---

Die Synthese der untersuchten binären und ternären Verbindungen erfolgte durch Reaktion der Elemente in Korundtiegeln, Quarzglasinnentiegeln oder direkt in evakuierten Quarzglasampullen, um eine Reaktion mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit zu verhindern. Quarzglasrohre (GVB GmbH, Herzogenrath) mit einem Innendurchmesser von 19 oder 22 mm und einer Wandstärke von ca. 1 mm wurden in Stücke zu ca. 50 cm zerteilt und mit einem Sauerstoff/Erdgas-Brenner einseitig verschlossen. Es wurde ein Tiegel in diese Quarzglashalbampullen gegeben, bevor sie mit einem Verbindungsstück (Abbildung 3.2) an eine Schlenk-Anlage angeschlossen wurden. Die Quarzglasampullen wurden an der Schlenk-Anlage dynamisch evakuiert. Anschlie-



**Abbildung 3.2.** Verbindungsstück zum Anschluss einer Quarzglashalbampulle an eine Schlenk-Anlage.[38]

ßend wurde in einem Rohrofen zwei Stunden bei 800 °C im Vakuum erhitzt, um vorhandene Feuchtigkeitsrückstände aus Quarzglas und Korundtiegel zu entfernen. Für die Verbindungen mit Magnesium wurden die Halbampullen nach dem Abkühlen mit Argon befüllt. Zur Befüllung mit den Ausgangsstoffen wurde ein kleines Probengefäß (ca. 8 mm x 70 mm) mit Klebestreifen auf einem Glasstab befestigt und mit dem Reaktionsgemisch befüllt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Argon-Gegenstrom an der Schlenk-Anlage in den Korundtiegel gegeben. Dies verhindert Verunreinigungen an der Wand der Halbampulle. Für die Synthese von Calcium-, Strontium- und Barium-Verbindungen wurden die evakuierten Halbampullen in den Handschuhkasten eingeschleust und dort befüllt. Anschließend wurde die Halbampulle mit einem Sauerstoff/Erdgas-Brenner ca. zehn cm vor dem verschlossenen Ende verjüngt und erneut

---

über das Verbindungsstück an die Schlenk-Anlage angeschlossen. Unter Vakuum wurde die Verjüngung mit einem Brenner abgeschmolzen und vorsichtig abgerundet.

---

### 3.3 Öfen

---

Bei Reaktionen zwischen Festkörpern sind im Unterschied zu Reaktionen in einem flüssigen Medium lange Diffusionswege zu überwinden. Für die Diffusion muss Energie aufgebracht werden. Reaktionen zwischen Festkörpern benötigen daher hohe Temperaturen und eine lange Reaktionsdauer.

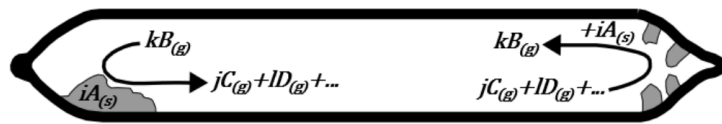
Das Ausheizen der Tiegel und Quarzglasshalbampullen und die Durchführung der Synthesen erfolgte in verschiedenen Ofentypen. Einzonen-Rohröfen wurden sowohl für das Ausheizen als auch für die Durchführung der Synthesen verwendet. Der Rohrofen besteht aus einem Korund- oder Pythagorasmassenrohr, welches jeweils mit einem Kanthaldraht in einer Einbettung umwickelt ist. Kanthal ist eine Legierung aus Eisen, Chrom und Aluminium und weist eine Temperaturbeständigkeit von bis zu 1400 °C auf. Die Einbettung dient zur besseren Wärmeübertragung auf das Ofenrohr und zur Fixierung des Heizdrahtes. Für die Durchführung von chemischen Transportreaktionen wurden Zweizonen-Rohröfen verwendet. Der Aufbau ist analog dem von Einzonen-Rohröfen. Im Zweizonen-Rohrofen sind zwei unabhängige Heizwicklungen eingebaut, die einen kontrollierten Temperaturgradienten im Ofenrohr erzeugen. Die Steuerung der Öfen erfolgt mit Thyristor-Reglern (Firma Eurotherm). Die Regelungsgenauigkeit beträgt  $\pm 1$  °C. Die Temperaturmessung erfolgt mit Platin/Platin-Rhodium-Thermoelementen (10 % Rhodium).

---

### 3.4 Chemischer Gasphasentransport

---

Chemischer Gasphasentransport („Chemical Vapour Transport“, CVT) ist eine wichtige Methode zur Synthese von Festkörpern. Um 1850 wurden von Bunsen erstmals chemische Transportvorgänge anhand von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Chlorwasserstoffstrom beobachtet und richtig gedeutet. Eine bekannte Anwendung ist die industrielle Anwendung nach Mond und Langer zur Aufreinigung von Nickel, das sogenannte Mond-Verfahren. Weitere Untersuchungen mit Iodiden wurden von Arkel und De Boer in den 1930er Jahren durchgeführt. Grundlegende Arbeiten von Schäfer führten zu einer breiten Anwendung für die Synthese, Reinigung und Kristallisation von Festkörpern. Bei chemischen Transportreaktionen wird ein Feststoff („Quellbodenkörper“) reversibel mit einem gasförmigen Reaktionspartner („Transportmittel“), welcher unverändert aus der Reaktion hervorgeht, unter bestimmten Bedingungen verflüchtigt und an anderer Stelle wieder aus der Gasphase abgeschieden („Senkbodenkörper“). Transportreaktionen eignen sich damit sowohl zur Synthese als auch zur Aufreinigung von kristallinen Festkörpern. Der Transportprozess erfolgt im chemischen Gleichgewicht und kann mit dem Schema in Abbildung 3.3 beschrieben werden. Die Phase A bildet mit dem Transportmittel B Gasphasenprodukte C und D, die mobil sind, und an anderer Stelle bei anderer Temperatur als Produkt wieder aus der Gasphase scheiden. Stellt man sich die Transportampulle unterteilt vor, so stellen sich in jedem Unterraum entsprechend der Temperatur die Gleichgewichtspartialdrücke ein. Die Unterschiede



**Abbildung 3.3.** Schematische Darstellung einer Gasphasenreaktion in einer Quarzglasampulle.[38]

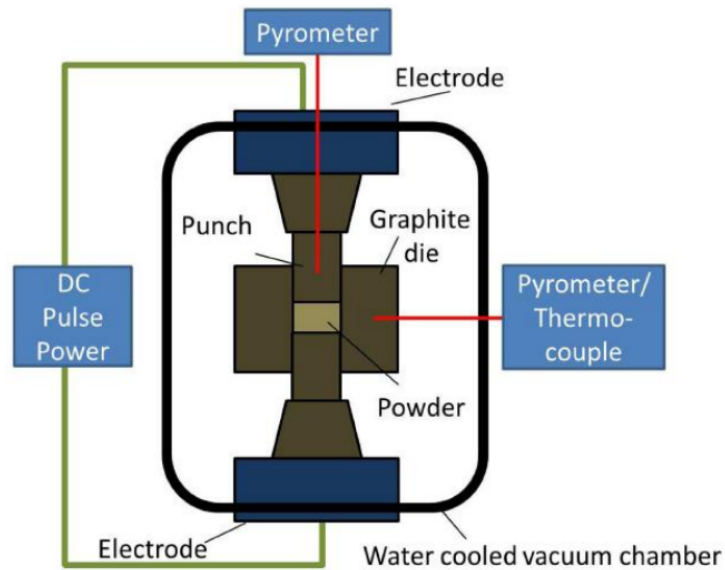
in den Partialdrücken zwischen den Unterräumen verursachen die Mobilisierung des Bodenkörpers von der Quelle zur Senke. Transportreaktionen können auch im offenen System bei einem kontinuierlichen Fluss des Transportmittels durchgeführt werden. In einem geschlossenen System, wie in der vorliegenden Arbeit, reicht eine geringe Menge des Transportmittels aus. Die Richtung des Transports ist abhängig von der Reaktionsenthalpie. Es ist sowohl ein Transport von der heißen zur kalten Seite möglich als auch von der kalten zur heißen Seite. Bei exothermen Reaktionen verläuft der Transport von der kalten zur warmen Seite, bei endothermen Reaktionen entsprechend von der warmen zur kalten Seite. Eine wichtige Voraussetzung ist hierbei die Reversibilität der Reaktionen.

### 3.5 Spark Plasma Sintern

Spark Plasma Sintern (SPS), auch feldaktiviertes Sintern (FAST) genannt, ist ein Verfahren zur Verdichtung von pulverförmigen Materialien.[39–41] In Abbildung 3.4 ist ein Schema einer SPS-Anlage dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die pulverförmigen Proben in ein Graphit-Presswerkzeug gegeben. Presswerkzeuge können aus verschiedenen Materialien gefertigt sein. Sie bestehen aus einem Hohlzylinder („Matrize“) und zwei dazu passenden Zylindern („Stempel“), zwischen die die Probe eingebracht wird. Über beide Stempel können Drücke bis zu 150 MPa auf die Probe angewendet werden. Im Gerät wird die Probe simultan einem Press- und Temperaturprogramm unterworfen. Dabei wird an den Hohlzylinder eine gepulste Gleichspannung angelegt. Die Pulsdauer liegt im Millisekundenbereich. Diese Spannung erzeugt einen elektrischen Strom, der durch die Probe geleitet wird, sofern die Probe eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweist. Es fließt auch Strom durch das Presswerkzeug. Die Probe wird durch Joule'sche Wärme erhitzt. Die Hohlzylinder haben einen Innendurchmesser von 10 - 15 mm, die Stempel sind passgenau für den jeweilige Durchmesser. Um Beschädigungen des Presswerkzeuges zu vermeiden, werden zwischen Probe und den einzelnen Bestandteilen dünne (0,2 mm) Graphitfolien angebracht. Die Folie verhindert als flexibler Puffer Risse im Presswerkzeug und im verdichteten Probenkörper, die beim Abkühlen entstehen könnten. Es hat sich für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien gezeigt, dass eine Schicht Folie für die Ummantelung der Matrize sowie zwei Schichten zwischen Stempeln und Probe zu guten Verdichtungen führt. Um Wärmeverluste zu minimieren, kann das Presswerkzeug mit Graphitvlies umwickelt werden. Mit dieser Methode sind höhere Temperaturen bei geringerer Leistung möglich. Die Temperaturmessung während des Verdichtungsvorgangs kann mit einem Thermoelement erfolgen, sofern die Temperatur 1000 °C nicht überschreitet. Hierbei wird das Thermoelement in eine Bohrung in der Matrize montiert, um eine möglichst genaue Messung der Proben temperatur zu erreichen. Für höhere Temperaturen





**Abbildung 3.4.** Schematische Darstellung der Probenkammer einer SPS-Anlage.[42]

wird die Temperaturmessung mit einem Pyrometer durchgeführt, welches auf einen kleinen Ausschnitt im Graphitvlies ausgerichtet wird. Die untere Grenze der Temperaturmessung des Pyrometers liegt bei 572 °C.

Nach dem Einfüllen der Probe in das Presswerkzeug wird dieses in die Probenkammer zwischen zwei Graphitabstandshalter eingebaut. Diese überbrücken den Abstand zur hydraulischen Pressanlage. Beim Einbau ist darauf zu achten, dass Presswerkzeug und Abstandshalter zentriert in der Probenkammer montiert werden, um einen gleichmässigen Druck auf die Probe zu gewährleisten. Die Stempel des Presswerkzeugs werden dann manuell zusammengefahren, um den Aufbau in der Probenkammer, welche anschließend evakuiert wird, zu fixieren.

Nach Start des Pressvorgangs wird die Temperatur manuell oder automatisch, einem eingestellten Temperaturprogramm folgend, erhöht. Der Druck wird während der Temperaturerhöhung bis zum gewünschten Maximaldruck gesteigert. Da Graphit bei höheren Temperaturen eine höhere Zug- und Biegefestigkeit aufweist als bei niedrigeren Temperaturen, kann eine Erhöhung des Drucks bei zu niedrigen Temperaturen zum Bruch des Presswerkzeugs führen. Die Erfassung des Verdichtungsvorgangs erfolgt mit einem vom Hersteller bereitgestellten Programm, welches Daten wie Temperatur, Druck, Weglänge der Stempel oder Vakuum aufzeichnet. Das Temperatur- und Druckprogramm zum Kompaktieren von Materialien lässt sich experimentell optimieren.

Für diese Arbeit wurde die SPS-Apparatur Dr. SinterLAB Spark Plasma Sintering System (Modell SPS-211Lx Firma Fuji Electronic Industry Co., Ltd., Japan) verwendet. Diese ist in Abbildung 3.5 gezeigt.



**Abbildung 3.5.** SPS-Anlage der Firma Fuji Electronic Industrial Co., Ltd.

---

## 3.6 Röntgenbeugung

---



---

### 3.6.1 Allgemeines Prinzip

---

Die Beugung von Röntgenstrahlung ist die wichtigste Analysemethode für kristalline Festkörper. Sie ist ein Spezialfall der Röntgenstreuung und beruht auf einer elastischen Wechselwirkung der elektromagnetischen Röntgenstrahlung und den Valenzelektronen der untersuchten Probe. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Bereich der Atomabstände im Festkörper liegt, ca.  $10^{-10}$  m, dienen die dreidimensionalen, periodischen Kristalle als dreidimensionale Beugungsgitter.

Erzeugt wird Röntgenstrahlung mittels einer Röntgenröhre. Aus einer Kathode, z.B. aus Wolfram, werden Elektronen thermisch emittiert und durch ein elektrisches Feld im Vakuum beschleunigt. Treffen die Elektronen auf die Anode, z.B. aus Kupfer oder Molybdän, werden sie abgebremst. Dabei wird der Großteil der kinetischen Energie der Elektronen in Wärme und nur ein geringer Teil in elektromagnetische Strahlung umgewandelt. Das erhaltene Spektrum der elektromagnetischen Strahlung besteht aus einem kontinuierlichen Spektrum, der Bremsstrahlung, und aus der für das Anodenmaterial spezifischen Röntgenstrahlung. Diese spezifische Röntgenstrahlung entsteht, wenn Elektronen aus dem Elektronenstrahl die Rumpfelektronen der Probe heraus schlagen und diese entstehenden Löcher durch Orbitalübergänge aus höheren Schalen aufgefüllt werden. Die erhaltene, polychromatische Strahlung, kann an einem Einkristall gebeugt werden, um monochromatische Röntgenstrahlung zu erhalten. Durch geeignete Positionierung im Strahlengang wird eine konstruktive Interferenz nur der gewünschten Strahlung erreicht.

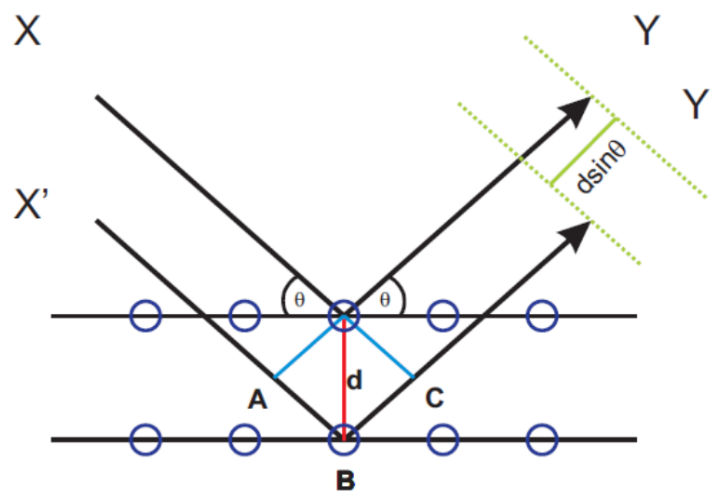
Wird diese monochromatische Strahlung auf die Probe gelenkt, wird Beugung an den Gitterebenen des Kristalls beobachtet. An der Elektronenhülle der bestrahlten Atome findet die eigentliche Beugung statt. Von den periodisch angeordneten Atomen gehen jeweils einzelne gebeugte Wellen aus, die miteinander interferieren. Mathematisch wird die Beugung als Reflexion an Net-

zebenenscharen beschrieben. Daher werden nur einige Reflexe beobachtet, die die Bedingungen für konstruktive Interferenz erfüllen.

Die Bragg'sche Gleichung bestimmt, dass für eine konstruktive Interferenz der Abstand zwischen zwei reflektierten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden Strahlung betragen muss.[43, 44] Der Winkel  $\theta$ , unter dem die Strahlung austritt, ist dabei abhängig vom Netzebenenabstand  $d$  und der Wellenlänge, wie aus Gleichung 3.1 ersichtlich.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

Die geometrische Darstellung der Bragg'schen Gleichung ist in Abbildung 3.6 gezeigt.



**Abbildung 3.6.** Geometrische Darstellung der Bragg'schen Gleichung.[45]

Die konstruktiv gebeugten Strahlen werden von einem Detektor erfasst. Aus der Intensität und dem Winkel lassen sich Informationen über Gitterparameter und Kristallsymmetrie bestimmen.

---

### 3.6.2 Probenpräparation

---

Für die Untersuchung von pulverförmigen Proben mittels Röntgenbeugung in Transmissionsgeometrie wurden zwei Arten von Probenhaltern verwendet. Es wurden Glaskapillaren (Lindemann-Kapillaren) mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm bis 0,8 mm mit der zu untersuchenden Probe gefüllt und abgeschmolzen. Dies erlaubt die Untersuchung von luftempfindlichen Proben, wenn die Befüllung der Kapillare unter Schutzgasbedingungen durchgeführt wird. Quarzglaskapillaren erlauben auch die Untersuchung von Proben mittels Hochtemperaturdiffraktometrie. Die Untersuchung von bei Raumtemperatur inerten Proben kann mittels röntgenamorpher Klebestreifen (Scotch Magic Tape, Fa. 3M) erfolgen. Hierzu wurde die feinverriebene Probe auf den Klebestreifen aufgebracht und in einem Flächenprobenträger befestigt.

---

### 3.6.3 Pulverdiffraktometrie

---

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Pulverdiffraktometer STADI P (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) besitzen Debye-Scherrer-Geometrie. Hierbei wird der Probenhalter in der Mitte des Messkreises senkrecht zum Röntgenstrahl fixiert und rotiert. Da eine Vielzahl an Kristalliten vorliegt, erfüllen durch die Rotation immer einige dieser Kristallite die Bedingungen der Bragg'schen Gleichung. Die Röntgenquelle mit Monochromator erzeugt Kupfer ( $\text{Cu}_{K\alpha,1}$ )- oder Molybdänstrahlung ( $\text{Mo}_{K\alpha,1}$ ). Die Intensitäten und Beugungswinkel der gebeugten Strahlung werden mit ortsempfindlichen Detektoren (z.B. PSD – Position Sensitive Detector) erfasst. Diese sind mit einer Zähl Elektronik verbunden und erfassen die Strahlung entlang des Messkreises. Aus den Intensitäten und Winkeln wird das Diffraktogramm zur Auswertung erstellt.

---

### 3.6.4 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

---

Für die röntgenographische Untersuchung bei erhöhten Temperaturen wird die zu untersuchende Probe fein verrieben und in eine Quarzglaskapillare überführt. Die Kapillare wird dann in eine rotierende Probenhalterung eingebracht, so dass der untere Teil der Kapillare von einem Graphit-Heizelement erhitzt werden kann. Eine speziell geformte Bohrung erlaubt, dass der Röntgenstrahl auf die Probe treffen und die gebeugte Strahlung wieder aus dem Ofen treten kann. Der wassergekühlte Ofen kann auf bis zu 800 °C erhitzt werden. Die Ofensteuerung erfolgt mit dem Programm WinXPow (STOE & Cie GmbH, Darmstadt). Die Kühlung ist derart gestaltet, dass die Röntgenstrahlung durch einen dafür vorgesehenen Schlitz austreten und von einem ortsempfindlichen Detektor gemessen werden kann. Das für diese Arbeit verwendete Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometer STADI P (Firma Stoe & Cie GmbH, Darmstadt) wird mit monochromatischer  $\text{Mo}_{K\alpha,1}$ -Strahlung ( $\lambda = 70,93 \text{ pm}$ , Ge(111) - Monochromator) betrieben. Ziel der Untersuchung bei höheren Temperaturen ist es, Phasenumwandlungen, aber auch Zersetzungs- und Bildungsreaktionen zu detektieren.

---

### 3.6.5 Einkristalldiffraktometrie und Strukturbestimmung

---

Für die Untersuchung von Einkristallen mit Einkristalldiffraktometern wird ein Kristall unter dem Lichtmikroskop ausgewählt. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Kristall möglichst keine Verwachsungen oder Zwillingsbildung zeigt. Der ausgewählte Kristall wird mit einem Klebstoff auf einem Glasfaden befestigt. Der präparierte Kristall auf der Glaskapillare wird mit Wachs in einem zylindrischen Probenhalter fixiert. Dieser Probenhalter wird dann auf dem Goniometerkopf des Einkristalldiffraktometers befestigt. Mit mehreren Stellschrauben wird der Kristall im Zentrum des Röntgenstrahls positioniert, dies wird mit einer Kamera überprüft. Durch die Kamera ist es möglich, die Ausrichtung und die Form des Kristalls zu bestimmen und eine Absorptionskorrektur durchzuführen. Die Fixierung führt dazu, dass der Kristall anders als bei der Röntgenpulverdiffraktometrie eine bekannte relative Position zum Detektor besitzt. Es können darüber hinaus deutlich mehr Daten gemessen werden, da anstelle von Beugungskegeln diskrete Punktreflexe dreidimensional detektiert werden.

Für diese Arbeit wurden Kristalle mit dem Einkristalldiffraktometer IPDS-II (STOE & Cie GmbH,

---

Darmstadt) mit monochromatischer  $\text{Mo}_{K\alpha,1}$ -Strahlung vermessen. Das Diffraktometer kann sowohl bei Raumtemperatur als auch mit Stickstoffkühlung betrieben werden. Es wurde ein 2-Kreis-Goniometer mit einer Drehbarkeit von  $\omega = 180^\circ$  und  $\psi = 360^\circ$  verwendet. Die Probe dreht sich um eine um  $45^\circ$  geneigte eigene Achse ( $\psi$ -Achse) und kann um die vertikale  $\omega$ -Achse vor dem Detektor bewegt werden. Als Detektor wurde ein Image-Plate-System (Durchmesser 340 mm) mit einer maximalen Auflösung von  $0,57 \text{ \AA}$  verwendet. Die erhaltenen Messdaten wurden mit dem Programm X-Area (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) verarbeitet. Dabei wird in mehreren Schritten vorgegangen. Zuerst werden die einzelnen aufgenommenen "Frames" einer Reflexsuche unterzogen. Die dabei ermittelten Reflexe werden dann im reziproken Raum indiziert und auf die Ewald-Kugel projiziert. Wurde ein Einkristall untersucht, so sind scharfe Linien erkennbar. Jede dieser Linien entspricht einer Reihe paralleler, abstandsgleicher Lagen im reziproken Raum. Nach Indizierung der Reflexe werden vom Programm mögliche Elementarzellen vorgeschlagen. Vor der Integration der Reflexe mit der gewählten Elementarzelle müssen drei Parameter für die Integration optimiert werden. Dies sind die Parameter A, B und EMS (Effective Mosaic Spread). Die Parameter bestimmen die elliptische Form, die zur Integration herangezogen wird. Bei der Integration werden Reflexintensitäten und der Untergrund in der Nähe der Reflexe bestimmt. Mit diesen beiden Werten wird die Standardabweichung der Reflexintensitäten bestimmt. Eine Absorptionskorrektur wird nach Bestimmung der Reflexintensitäten durchgeführt. Die Geometrie des Kristalls kann Absorptionsverluste innerhalb des Kristalls verursachen, da der Primärstrahl und die gebeugten Strahlen richtungsabhängig unterschiedlich stark abgeschwächt werden. Die Größe der Absorption wird mit dem Absorptionskoeffizienten  $\mu$  beschrieben.

X-Area bietet die Möglichkeit, bei der Absorptionskorrektur die Flächen des Kristalls zu messen. Aus den dabei erhaltenen Daten können die Pfadlängen jedes Reflexes berechnet werden und die Reflexintensitäten korrigiert werden. Die Verteilung der Atome im Kristall kann als periodische Funktion der Elektronendichte betrachtet werden. Unter dieser Annahme kann die Elektronendichte als Fourier-Reihe für eine beliebige Stelle der Elementarzelle ausgedrückt werden, was Rückschlüsse auf die Lage der Atome erlaubt. Das Programm SHELX wurde verwendet, um die erhaltenen Atomlagen weiter zu verfeinern.[46] Die Güte der Verfeinerung kann durch verschiedene Faktoren (R-Werte, GOF) beurteilt werden.

---

### 3.6.6 Auswertung von Diffraktogrammen

---

Zur Auswertung der erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurden zwei Programme verwendet. Mit dem Programm WinXPow (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) kann zum Beispiel ein Vergleich des Diffraktogramms mit Diffraktogrammen einer Datenbank vorgenommen werden. Durch Vergleich mit den bekannten Verbindungen können Informationen über die Identität der untersuchten Probe gewonnen werden.

Das Programm TOPAS (Bruker AXS GmbH) wird für die Profil-Anpassung der Diffraktogramme und die Rietveld-Verfeinerung der Kristallstrukturen verwendet. Die Rietveldmethode basiert auf Rechenverfahren, die es erlauben, das aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm als Funktion des Beugungswinkels  $\theta$  zu betrachten. Diese Methode basiert auf den bekannten

Kristallstrukturen der in der untersuchten Proben vorliegenden Verbindungen. Außerdem hat man instrumentelle Parameter und Untergrund- und Profilfunktionen. Durch Anpassung der Parameter wird die mathematische Funktion möglichst genau der Messkurve angepasst. Die Unterschiede zwischen Messkurve und der berechneten Kurve werden in der Differenzkurve ersichtlich. Liegen in der Probe mehrere kristalline Verbindungen mit bekannter Kristallstruktur vor, so lässt sich auch das Verhältnis der Phasen semiquantitativ berechnen.

Die Güte der Anpassung wird durch mehrere Faktoren ausgedrückt. Man unterscheidet zwischen  $R_{exp}$  ("erwarteter R-Wert", "expected"),  $R_{wp}$  ("gewichteter Profil-R-Wert", "weighted profile") und dem  $R_p$  ("Profil-R-Wert", "profile"). Im Folgenden sind die mathematischen Definitionen der R-Werte angegeben.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (3.2)$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (3.3)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (3.4)$$

mit  $y_{io}$  = beobachtete Intensität am Ort  $i$  / a. u.,  $y_{ic}$  = berechnete Intensität am Ort  $i$  / a. u.  $w_i$  = Wichtungsfaktor ( $1/w_i = \sigma_i^2$  mit  $\sigma$  als Standardabweichung des Messwertes  $y_i$ ) / a. u.,  $N$  = Zahl der Beobachtungen / a. u.,  $P$  = Zahl der freien Parameter / a. u. Der Index  $i$  steht für den  $i$ -ten Schritt ( $\theta$ ) der Messung,  $o$  für beobachtet ("observed") und  $c$  für berechnet ("calculated"). Als weiterer Gütewert wird der GOF-Wert, engl. "Goodness-of-fit". Er ist das Verhältnis von  $R_{wp}$  und  $R_{exp}$ .

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.5)$$

---

## 3.7 Rasterelektronenmikroskopie

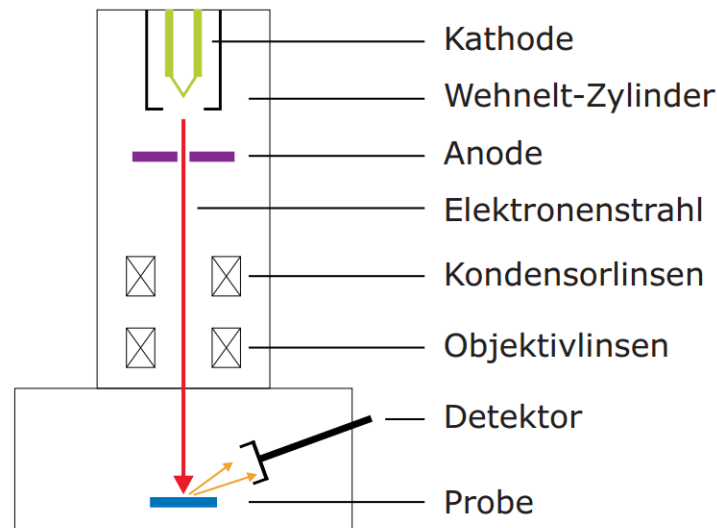
---

### 3.7.1 Allgemeine Prinzipien

---

Zur Untersuchung der Morphologie von Festkörpern wird als ein gängiges Verfahren die Rasterelektronenmikroskopie (REM) angewendet. Das Vergrößerungsvermögen beträgt zwischen 100 und 100000 fach und liegt damit zwischen der Transmissionselektronenmikroskopie und der Lichtmikroskopie. Mittels einer Glühkathode aus Wolfram oder Lanthanhexaborid und einer Beschleunigungsanode werden Elektronen auf hohe Geschwindigkeiten (1-30 keV) beschleunigt. Mit elektromagnetischen Linsen werden die Elektronen zu einem Elektronenstrahl fokussiert und auf die zu untersuchende Probe gelenkt. Dabei wird der Elektronenstrahl in einem Raster über die gesamte Oberfläche gelenkt, um ein Abbild der Probe zu erhalten. Durch Wechselwirkung mit den Elektronen und der Probe kommt es zur Erzeugung von Streu- und

Sekundärelektronen. Die Sekundärelektronen werden von einem Detektor erfasst und in das gewünschte Abbild der Probe überführt. Die in dieser Arbeit verwendeten Messungen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop JSM-6400 mit Apollo X Silicon Drift Detektor durchgeführt (JEOL Ltd., Akishima, Japan). Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Die untersuchten Presslinge wurden dazu auf ein nicht-leichtfähiges Polymer aufbracht.



**Abbildung 3.7.** Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops.[45]

### 3.7.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Zur Bestimmung der Zusammensetzung von Festkörpern wird die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) genutzt. Das Verfahren beruht auf den Wechselwirkungen von Elektronen aus dem Elektronenstrahl der Kathode mit der Probe und der damit entstehenden Röntgenstrahlung. Die beschleunigten Elektronen haben genug Energie, um kernnahe Elektronen, z.B. aus der K-Schale, herauszuschlagen. Relaxiert daraufhin ein Elektron aus einer energetisch höherliegenden Schale, werden Röntgenquanten emittiert. Diese Röntgenquanten besitzen eine elementspezifische Energie und können daher für die Identifizierung von Elementen verwendet werden. Für jedes Element sind unterschiedliche Übergänge ( $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow K$ ) möglich, die alle unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten besitzen. Die mit dem Detektor gemessenen Röntgenquanten werden mit einem Rechnersystem in ein energiedispersives Spektrum überführt. In diesem sind die Impulse gegen die Energie der Quanten aufgetragen. Die Lage der Signale ist elementspezifisch, die Intensität ist proportional zum Anteil des Elements in der Probe. Daher lassen sich mit EDS nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Aussagen über die Probe ableiten.



---

## 3.8 Quantifizierung von thermoelektrischen Eigenschaften

---

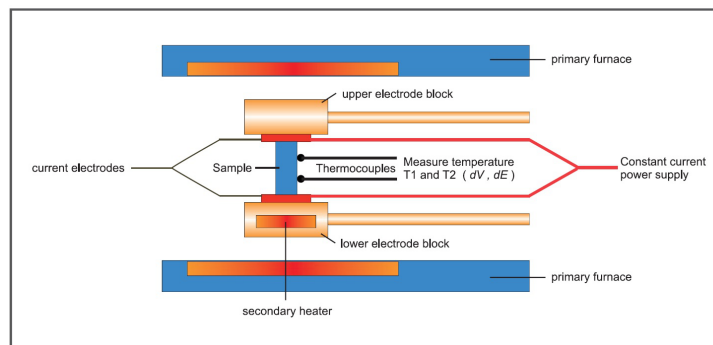
### 3.8.1 Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit

---

Die Messung des Seebeck-Koeffizienten und simultan der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mit der Vierpunkt-Messmethode. Dazu wurde das Gerät LSR-3 (Linseis Messgeräte GmbH, Selb) verwendet, siehe Abbildung 3.8. Der Messaufbau ist in Abbildung 3.9 dargestellt.



**Abbildung 3.8.** Linseis LSR3 zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit.[47]

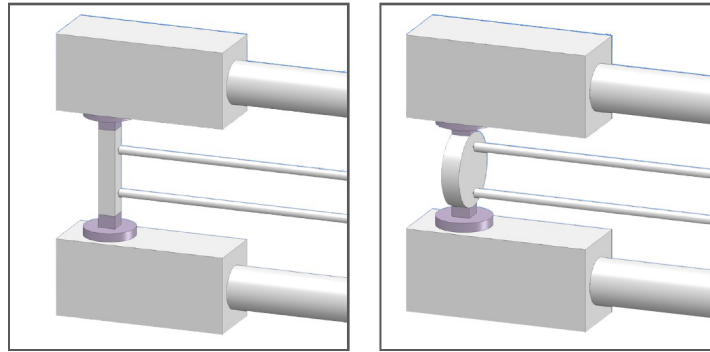


**Abbildung 3.9.** Messschema Linseis LSR-3.[47]

Das Gerät besteht aus einem Ofenraum, der mit vier Halogenlampen bis zu einer Temperatur von 1100 °C erhitzt werden kann. Dieser Ofenraum kann wahlweise evakuiert oder mit Helium geflutet werden. Nach Einbau der Probe wird der Ofenraum dreimal evakuiert und mit Helium gespült, um Feuchtigkeit und Sauerstoff zu entfernen. Die Messung der Probe erfolgt unter Helium-Überdruck, um Diffusion von Sauerstoff in die Kammer zu verhindern. Der Ofenraum und der Generator werden mit einer Wasserkühlung mit internem Kühlkreislauf gekühlt. Die vier Kontakte zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit werden in Reihe auf dem Probenkörper aufgebracht. Dies entspricht der van-der-Pauw-Messmethode und setzt eine homogene Probe mit definierter Geometrie voraus. Die Oberfläche der Probe wird an vier beliebigen Punkten kontaktiert, wie in Abbildung 3.10 gezeigt.

Mit Hilfe eines Gradientenheizers wird eine Temperaturdifferenz innerhalb des Probenkörpers erzeugt. Diese resultiert aufgrund des Seebeck-Effektes in einer Spannungsdifferenz, aus





**Abbildung 3.10.** Probenkontaktierung im LSR-3.[47]

der sich mit Gleichung 2.1 der Seebeck-Koeffizient ergibt. Die Spannungsdifferenz wird über die beiden mittleren Elektroden gemessen.

Es wird ein Strom  $I_{12}$  zwischen den Kontakten 1 und 2 angelegt und gleichzeitig der Spannungsabfall  $U_{34}$  zwischen den Kontakten 3 und 4 gemessen. Aus dem Verhältnis des Spannungsabfalls und der Stromstärke kann der Widerstand  $R_{12,34}$  berechnet werden.

$$R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}} \quad (3.6)$$

Wird die Position der Kontakte ausgetauscht, kann auch der Widerstand  $R_{23,14}$  gemessen werden. Durch mathematische Operationen ist es nun möglich, aus den beiden gemessenen Widerständen den Schichtwiderstand zu bestimmen. Die genaue Position der Kontakte ist dabei unerheblich.

Die für die Bestimmung der Messgrößen notwendigen mathematischen Operationen wurden mit der zum Messgerät zugehörigen Software durchgeführt. Die Messung der thermoelektrischen Eigenschaften erfolge im Rahmen dieser Arbeit an runden Presslingen, die einen Durchmesser von ca. 10 mm und eine Höhe von 1-2 mm aufwiesen.

Die Kontakte sind Platin/Platin-Rhodium-Thermoelemente, die den Probenkörper während der ganzen Messung berühren müssen. Sie messen simultan den Seebeck-Koeffizienten, die elektrische Leitfähigkeit sowie die Temperatur. Um eine Reaktion zwischen den Thermoelementen und der Probe zu verhindern, wird zwischen Probe und Thermoelement jeweils eine 0,2 mm dicke Graphitfolie angebracht.

Vergleichende Messungen der Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten wurden von Dr. Johannes deBoor am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Köln, durchgeführt. Hierbei wurde ein selbstentwickeltes Messgerät verwendet.[48, 49]

---

### 3.8.2 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

---

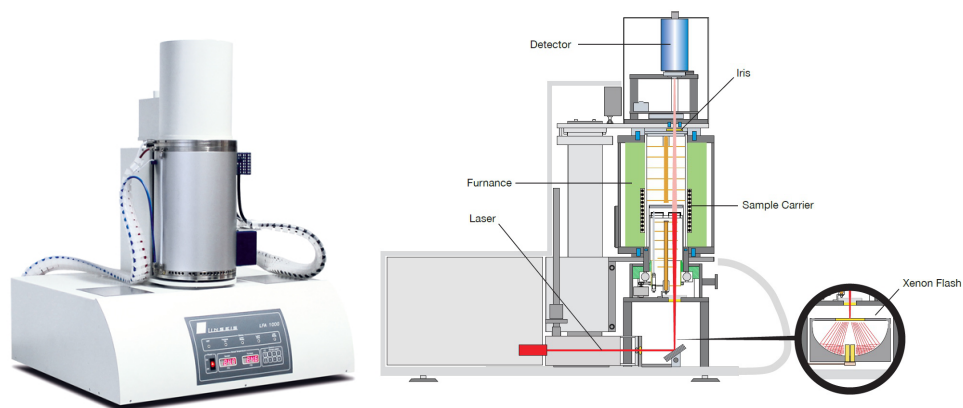
#### 3.8.2.1 Thermische Diffusivität

---

Da sich die Wärmeleitfähigkeit aus mehreren physikalischen Größen zusammensetzt, müssen mehrere Messungen durchgeführt werden. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte im

Rahmen dieser Arbeit mit dem Gerät LFA 1600 (Linseis Messgeräte GmbH, Selb). Die Wärmeleitfähigkeit wird mit diesem Gerät an kompaktierten Presslingen mittels Laserflash-Methode bestimmt. Dieses Messprinzip bietet den Vorteil, dass bei bekannter Dichte in einer Messung die Temperaturleitfähigkeiten und die spezifische Wärmekapazitäten zugleich gemessen werden können und damit nach Gleichung 2.15 direkt die Wärmeleitfähigkeiten bestimmt werden können.

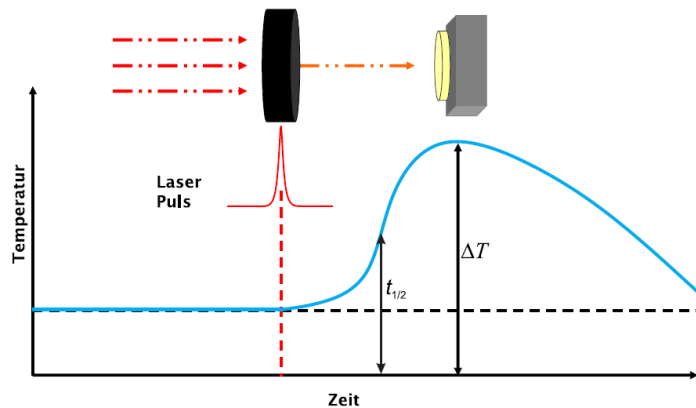
Die im LFA 1600 exakt gemessene physikalische Größe ist hierbei die Temperaturleitfähigkeit. Die spezifische Wärmekapazität wird durch Vergleich mit einem Referenzmaterial bestimmt. Es ist dabei darauf zu achten, dass ein Referenzmaterial für die Messung verwendet wird, welches im gewählten Temperaturbereich eine ähnliche Temperaturleitfähigkeit wie die Probe aufweist. Für diese Arbeit wurden die NIST-Standards Graphit und Pyroceram verwendet (NIST: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA). Die Probeträger aus Graphit erlauben eine Messung von bis zu fünf Proben gleichzeitig neben der Referenz. Für die Messung müssen Probendicke und Masse bekannt sein. Die Proben müssen waagrecht in den Probenträger eingebaut werden und dürfen nicht den Laserstrahl reflektieren. Um dies zu verhindern, werden die Proben vor dem Einbau gleichmäßig mit Graphit eingesprüht, so dass eine gleichmäßige, dunkle Oberfläche vorliegt. Das verwendete Gerät LFA 1600 ist in Abbildung 3.11 gezeigt.



**Abbildung 3.11.** Laserflash-Apparatur.[50]

Die Messung erfolgt im Hochvakuum. Ein Widerstandsofen heizt die Proben auf die gewünschte Temperatur. Bei der gewünschten Messtemperatur wird kurz gewartet, bis sich die Temperatur stabilisiert hat. Danach wird die Probe von unten mit einem Laserimpuls mit bekannter Leistung und Dauer bestrahlt. Die dabei entstehende Wärme breitet sich dann radial in der Probe aus. Ein Detektor, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt ist, erfasst auf der Oberseite der Probe die Dauer und Größe der Erwärmung, die nur von der Probe abhängig ist. Der Vorgang ist schematisch in Abbildung 3.12 gezeigt.

Aus dem Detektorsignal wird mittels Gleichung 3.7 die Temperaturleitfähigkeit bestimmt. Dieser Ansatz geht auf Arbeiten von Clark, Cowan, Parker und Taylor zurück.[51–54]



**Abbildung 3.12.** Signal und Auswertung durch die Laserflash-Methode.[50]

$$\alpha_T(T) = -\frac{\ln \frac{1}{4}}{\pi^2} \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}(T)} \quad (3.7)$$

$d$  = Höhe der Probe [m]

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme wird die Referenz ebenfalls mit einem Laser bestrahlt. Da Dauer und Energie des Laserimpulses und die Wärmekapazität des Referenzmaterials bekannt sind, kann mit Gleichung 3.8 die Wärmemenge berechnet werden, die auf die Referenz gewirkt hat.

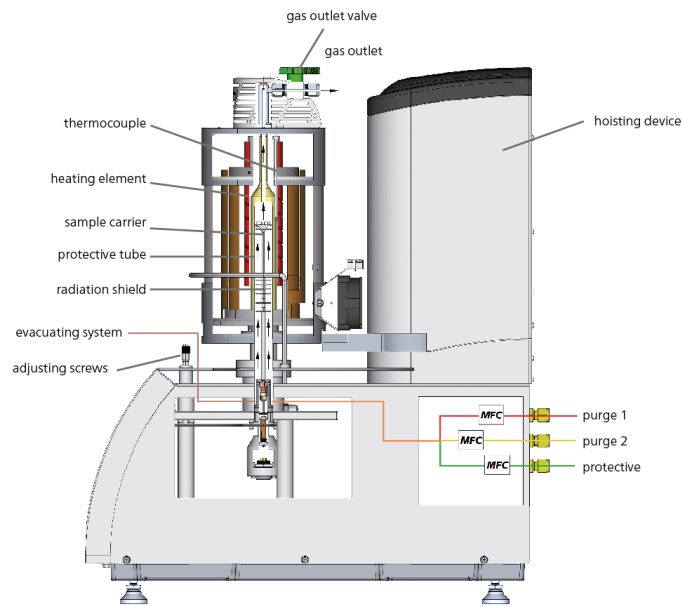
$$c_p = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \quad (3.8)$$

Mit dem detektierten Temperaturanstieg der Probe bei gleicher Temperatur kann nun unter der Annahme, dass die eingestrahlte Wärmeenergie konstant ist, die spezifische Wärmekapazität berechnet werden.

### 3.8.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, differential scanning calorimetry) ist ein Messverfahren, um aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemengen einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen. Sie ist neben der Differenzthermoanalyse (DTA) und der Thermogravimetrie (TG) eine der wichtigsten thermischen Analysemethoden. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Gerät ist das Modell STA 449 Jupiter F3 der Firma Netzsch Gerätebau GmbH, Selb. Es ist in Abbildung 3.13 schematisch dargestellt.

Die zu messenden Wärmemengen werden bei physikalischen oder chemischen Prozessen durch die zu untersuchende Probe aufgenommen oder abgegeben. Die spezifische Wärmekapazität gibt an, wie viel Energie einem Gramm einer Probe zugeführt werden muss, um deren Temperatur um ein Kelvin zu erhöhen. Bei der DSC wird diese physikalische Größe mit Hilfe



**Abbildung 3.13.** Differenzthermoanalyse-Gerät.[55]

des Wärmestroms  $\dot{Q}$  gemessen.  $\dot{Q}$  ist dabei die benötigte Wärmemenge  $Q$  pro Zeit- und Mengeneinheit und ist gemäß Gleichung 3.9 mit der spezifischen Wärmekapazität verknüpft.

$$\dot{Q} = \frac{Q}{m} = c_p \cdot r_t \quad (3.9)$$

$$r_t = \text{Heizrate [K/s]}$$

Zur Bestimmung werden zwei Tiegel gleichzeitig einem identischen Temperaturprogramm unterworfen. Beide Tiegel sind in getrennten Probenkammern und werden von einem Ofen erhitzt. Es wird dabei versucht eine Temperaturdifferenz zwischen diesen beiden Tiegeln zu vermeiden. Ein Tiegel wird mit der zu untersuchenden Probe befüllt, ein Tiegel dient als Referenz und kann mit einer Referenzsubstanz befüllt werden. Durch physikalische oder chemische Prozesse und in Abhängigkeit von der Wärmekapazität ändert sich während des Aufheizens die Wärmemenge der Probe im Vergleich zur Referenz. Dieser Unterschied in der Wärmemenge wird durch eine Anpassung der Leistung der Öfen ausgeglichen, damit keine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Tiegeln entsteht. Aus dem Unterschied der Leistung der beiden Öfen wird die Wärmemenge berechnet. Damit kann dann, wie oben aufgeführt, die Enthalpie der ablaufenden Prozesse sowie die spezifische Wärmekapazität der Probe berechnet werden. In dieser Arbeit wurden Korund-Tiegel verwendet. Alle Messungen wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

---

### 3.8.2.3 Bestimmung der Dichte

---

Die Bestimmung der Dichte wurde in dieser Arbeit pyknometrisch durchgeführt. Dazu wurde ein Gas-Pyknometer der Firma Micromeritics, Typ Accu Pyc 1340 Helium (Abbildung 3.14) verwendet. Die zu untersuchenden, kompaktierten Proben wurden in die Probenkammer gasdicht eingebaut. Zu Beginn der Messung strömt Helium unter konstantem Druck und Temperatur in die Probenkammer ein. Anschließend wird ein Ventil zu einer im Gerät befindlichen zweiten gasdichten Kammer geöffnet. Wegen des Druckunterschieds strömt Helium aus der Probenkammer in die zweite Kammer. Da die Größen der beiden Kammern exakt bekannt sind, kann aus dem Druckunterschied vor und nach Öffnen des Ventils das Volumen der Probe bestimmt werden. Dieser Vorgang wurde zehnmal wiederholt und ein Mittelwert gebildet. Aus der Masse der Probe, die an einer Waage bestimmt wurde, konnte die Dichte der Probe ermittelt werden.



**Abbildung 3.14.** Accupyc 1340 zur Bestimmung der Dichte von kompaktierten Proben.[56]

---

## 3.9 Dichtefunktionaltheorie

---

Quantenmechanisch können Festkörper durch die Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben werden. Für die Berechnung der Eigenschaften von Festkörpern werden diese als inhomogenes Elektronengas und schwingende Atomkerne betrachtet. Grundlage ist die Beschreibung von Elektronengasen unter dem Einfluss externer Felder durch die Fermi-Dirac-Statistik. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT, density functional theory) ist ein ab-initio-Verfahren, welches als Eingangsparameter nur Masse, Ladung und Spins sowie Naturkonstanten benötigt. DFT führt die Darstellung von quantenmechanischen Vielteilchenproblemen auf die Elektronendichte des Grundzustands zurück. Die Energie eines Systems wird über ein Funktional der Elektronendichte beschrieben. Gängige Programme zur Berechnung der DFT beruhen auf zwei Theoremen von Hohenberg, Kohn und Sham und führen die Berechnungen auf Gleichung 3.10 zurück.[57–59]

$$E_{KS}(\rho) = E_{Kin}(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + E_{Ext} \quad (3.10)$$

---

$E_{Ext}$  ist hierbei die Energie, die vom Kern auf die Elektronen wirkt,  $E_H$  das Hartree-Potential. Die kinetische Energie  $E_{Kin}$  lässt sich als Linearkombination von Atomorbitalen („Linear combination of atomic orbitals“, LCAO) formulieren. Im Unterschied zur Hartree-Fock-Näherung, werden die Energieanteile des Systems, die Korrelationsenergie  $E_{XC}$ , berechnet. Dies ist besonders für Systeme mit vielen Elektronen von großer Bedeutung. Durch die Berücksichtigung dieser Energie erlaubt es die DFT, für elektronenreichen Systeme mit einer hohen Genauigkeit bei geringer Rechenleistung Lösungen zu erzielen. In der vorliegenden Arbeit wurde in diesem Arbeitskreis das Programm FPLO (Full-Potential-Local-Orbital-Scheme)[60, 61] und im Arbeitskreis von Jakoah Brgoch, University of Houston, Texas, das Programm VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)[62–65] verwendet.

---

### 3.10 Bestimmung magnetischer Eigenschaften

---

Die Supraleitende Quanteninterferenzeinheit (SQUID, superconducting quantum interference device) ist ein Bestandteil des Magnetometers, das verwendet wird, um sehr geringe Magnetfeldänderungen (ca.  $5 \cdot 10^{-8}$  T) zu bestimmen. Grundlage ist der Josephson-Effekt. Dieser Effekt wurde 1962 von Brian D. Josephson beschrieben.[66] Er sagte vorher, dass Elektronen durch einen kleinen, nicht supraleitenden Bereich tunneln können. Dieser Effekt wurde von Jaklevic, Lambe, Silver and Mercereau genutzt, um das erste SQUID zu entwickeln.[67]

In einem SQUID werden zwei supraleitende Stücke durch eine sehr dünne, isolierende Schicht getrennt. Cooper-Paare können, wie oben aufgeführt, durch diese isolierende Schicht tunneln.

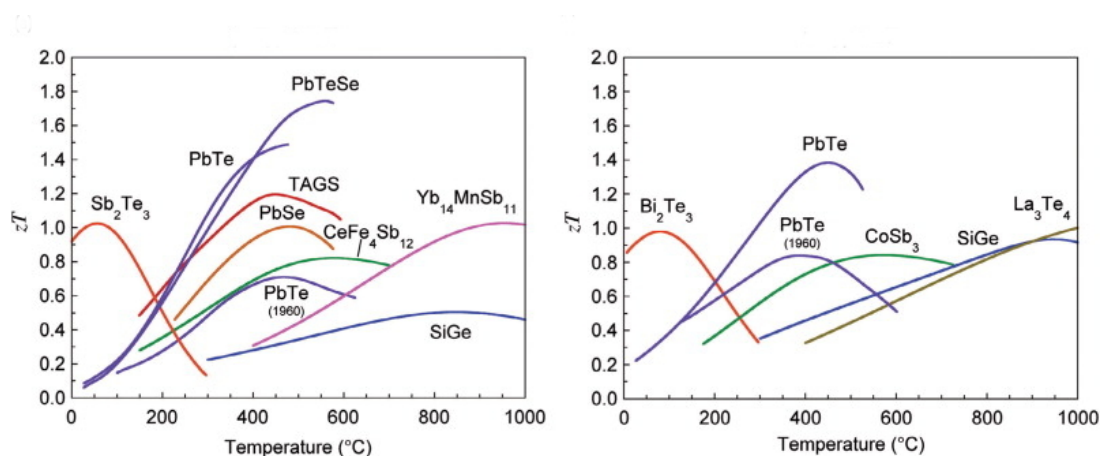
Durch Einbringen einer magnetischen Probe wird diese kritische Flussdichte verändert. Diese Änderung wird benutzt, um kleine, magnetische Felder in der Probe zu bestimmen.

Ein SQUID ist aus einem ringförmigen Supraleiter aufgebaut. Je nach Bauart ist der Supraleiter von ein oder zwei Josephson-Kontakten unterbrochen. Es sind je nach Aufbau Messungen zwischen 1,7 K und 800 K möglich.

## 4 Spezieller Teil

### 4.1 Thermoelektrik: Stand der Literatur

Thermoelektrische Materialien werden seit vielen Jahrzehnten untersucht. Einige der ersten Materialien, die thermoelektrisch charakterisiert wurden, waren Halbleiter, die von Herring beschrieben wurden.[68] Danach folgten metallische Leiter wie Kupfer, Silber und Gold.[69] In der jahrzehntelangen Forschung sind mehrere Verbindungen mit hohem Potential für thermoelektrische Anwendungen publiziert worden. Diese werden durch Substitution, Dotierung und durch Nanostrukturierung in ihren Eigenschaften verbessert, um einen höheren thermoelektrischen Gütefaktor zu erreichen. In den letzten Jahren sind viele Übersichtsartikel veröffentlicht worden, die bisher publizierten Kenntnisse zu Thermoelektrika zusammenfassen, vergleichen und allgemeine Gesetzmäßigkeiten ableiten.[26, 70–76] In Abbildung 4.1 ist eine Übersicht der  $zT$ -Faktoren von p- und n-Typ-Materialien mit sehr guten thermoelektrischen Eigenschaften dargestellt. Es ist für die Anwendung in thermoelektrischen Generatoren wichtig, dass n- und p-Materialien kombiniert werden, die strukturell ähnlich sind und näherungsweise gleiche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.[77] Die Kompatibilität von n- und p-Thermoelektrika kann anhand verschiedener Faktoren bestimmt werden.[78]



**Abbildung 4.1.** Übersicht  $zT$ -Faktoren von p- (links) und n-Thermoelektrika (rechts).[79]

Die momentan am häufigsten kommerziell verwendeten thermoelektrischen Materialien lassen sich in drei unterschiedliche Verbindungsklassen unterteilen:  $Bi_2Te_3$ ,  $PbTe$  und  $SiGe$ . Durch unterschiedliche Dotierung können sie als p- und n-Thermoelektrika genutzt werden.

Verschiedene substituierte Varianten zeigten unter Laborbedingungen  $zT$ -Faktoren größer zwei. Die zur Zeit in thermoelektrischen Generatoren eingesetzten Verbindungen weisen  $zT$ -Werte über eins in begrenzten Temperaturbereichen auf.

$Bi_2Te_3$  wird für niedrige Temperaturen bis ca. 300 °C verwendet. Die unsubstituierte Verbindung hat einen maximalen  $zT$ -Faktor von 0,5. Durch Substitution mit z.B. Antimon oder Selen erhält man p- und n- $Bi_2Te_3$ . Der  $zT$ -Faktor der optimierten Systeme liegt bei 0,8-1,4.[71, 80]



---

Durch Synthese nanoskaliger Präparate wurden zT-Faktoren um 1,5 erreicht.[81] Da die thermoelektrischen Eigenschaften von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  anisotrop sind, sind die Werte von polykristallinen Proben und ausgerichteten Proben stark unterschiedlich.[82]

Für die Anwendung bei mittleren Temperaturen von ca. 300 bis 700 °C werden Telluride der 14. Gruppe eingesetzt, vor allem von Germanium, Zinn und Blei. Das hohe Potential der Telluride in diesem Temperaturbereich wurde von Ioffe bereits in den 1920ern erkannt.[79] Durch die Dotierung von PbTe mit 1% - 2% Thallium konnten die thermoelektrischen Eigenschaften stark verbessert werden. Für metallischen Probe wurde ein Maximum der Seebeck-Koeffizienten von 300  $\mu\text{V/K}$  und niedrige Wärmeleitfähigkeiten von ca. 1 W/mK gemessen. Bei einer Dotierung mit 2% Thallium wurde ein zT-Faktor von 1,5 bei einer Temperatur von 530 °C erreicht, was einer Verdopplung des zT-Faktors im Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung entspricht.[83] Durch Optimierung der Zusammensetzung und Synthese in Form nanostrukturierter Proben wurden zT-Faktoren über zwei erreicht.[31] Die Systeme GeTe-AgSbTe<sub>2</sub> (TAGS) und PbTe – AgSbTe<sub>2</sub> (LAST) zeigten ebenfalls gute thermoelektrische Eigenschaften.[72, 84]

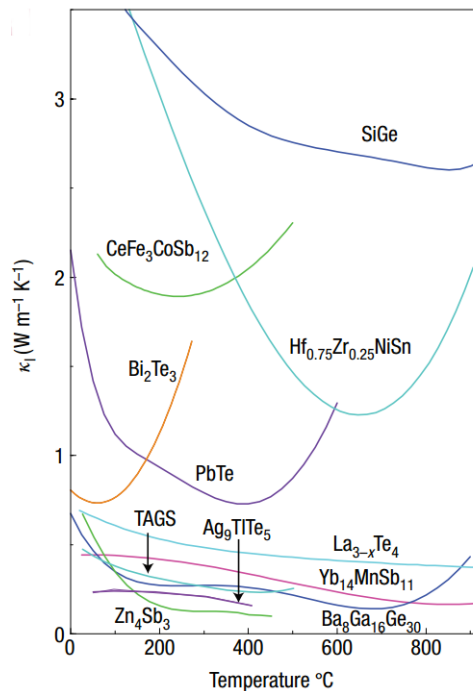
$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  und dotierte Varianten werden vor allem im Hochtemperaturbereich über 800 °C eingesetzt.[85] Die Anwendung im Hochtemperaturbereich erfolgt vor allem in Raumsonden, in denen durch radioaktiven Zerfall von  $^{238}\text{Pu}$  die benötigte Wärme zur Verfügung gestellt wird. Hierzu wurden thermoelektrische Materialien verwendet, die einen zT-Faktor von 0,5 (p-Typ) und 0,9 (n-Typ) besitzen.[5] Durch die Substitution von Germanium in Silicium wurde der Phononenanteil der Wärmeleitfähigkeit verringert. Dotierung mit Bor oder Phosphor führen zu stark verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften, welche durch Nanostrukturierung noch weiter gesteigert werden konnten. Beispielsweise konnte der zT-Faktor von  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  durch Nanostrukturierung von 0,5 auf 0,95 gesteigert werden.[85]

In Abbildung 4.2 ist eine Auswahl von Materialien gezeigt, die sehr niedrige Wärmeleitfähigkeiten aufweisen. Dies sind beispielsweise die Zintl-Phasen  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  [86],  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  [87] und das Clathrat  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  [88] Diese Verbindungen zeichnen sich teilweise durch komplexe Kristallstrukturen aus, welche zu einer niedrigen phononischen Wärmeleitfähigkeit führen.

Da die Benutzung von Elementen wie Tellur, Blei und Germanium aus wirtschaftlichen und toxikologischen Gründen nicht für eine Massenanwendung, vor allem im Automobilbereich, sinnvoll ist, muss nach neuen Verbindungen mit neuen Elementen gesucht werden.[89] Daher sind viele Verbindungsklassen mit umweltschonerenden, leichter verfügbaren und weniger toxischen Elementen untersucht worden. Untersuchte Substanzklassen, in denen auch Phosphide vorkommen, sind u.a. Clathrate, Skutterudite,[90–92] Heusler-Phasen [93–95] und Zintl-Phasen.

Unter anderem sind die Silicide  $\text{Mg}_2\text{Si}$  und  $\text{MnSi}_2$  thermoelektrisch in einer Vielzahl an Substitutionen und Dotierungen untersucht worden.[96] Die Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$  wurde mit Antimon dotiert und besitzt einen zT-Faktor von 1,1 bei 510 °C.[97]  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , ein Skutterudit, mit Barium, Indium, Lanthan und Ytterbium als Dotierungsmittel erreicht einen zT-Faktor von 1,8 bei 550 °C.[98] Die Verbindungen zeigen damit gute thermoelektrischen Eigenschaften im mittleren Temperaturbereich von 300 bis 800 °C.





**Abbildung 4.2.** Verbindungen mit niedrigen Wärmeleitfähigkeiten.[72]

Intermetallische Phasen, wie Halb-Heusler-Phasen zeigen gute thermoelektrische Eigenschaften.[99] Optimierte Heusler-Phasen, z.B.  $\text{Hf}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{NiSn}_{0,975}\text{Sb}_{0,025}$  oder  $\text{Hf}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{NiSn}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}$ , zeigen zT-Faktoren von 0,8 bis 1,0 bei 730 °C und sind daher für den mittleren bis Hochtemperaturbereich von Interesse.[89, 100]

Da im mittleren Temperaturbereich von ca. 300 °C bis 800 °C viel industrielle Abwärme vorhanden ist, ist es von großem Interesse, weitere Thermoelektrika für diesen Temperaturbereich zu charakterisieren und zu optimieren.

## 4.2 Zintl-Phasen

### 4.2.1 Zintl-Klemm-Busmann-Konzept

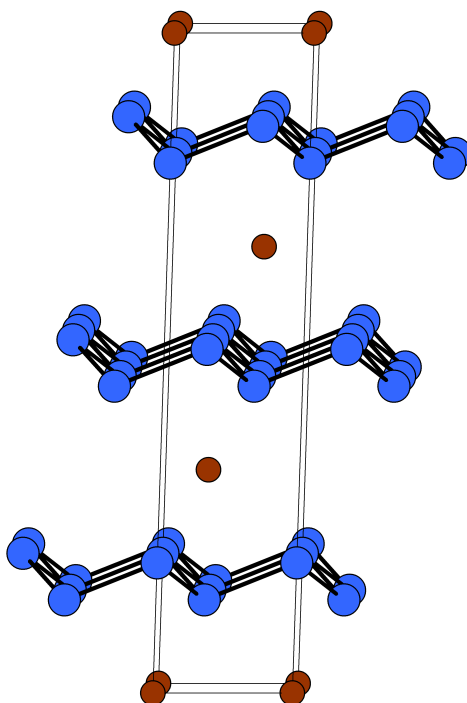
Werden binäre Verbindungen  $A_xB_y$  aus den Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen, A, mit den Elementen der 14. - 16. Gruppe, B, gebildet, so entstehen oft Teilstrukturen, die auf einen heteropolaren Aufbau der Verbindung hinweisen. Der Begriff „Zintl-Phase“ für diese Verbindungen geht auf einen Nachruf von Fritz Laves auf Eduard Zintl zurück.[101] Laves nannte in diesem Nachruf zwei Kriterien für Verbindungen, die als „Zintl-Phasen“ bezeichnet werden können:

- Die Verbindungen kristallisieren in nichtmetallischen, salzartigen Strukturen.
- Zintl-Phasen sind Verbindungen, die im jeweiligen Legierungssystem die größte Menge an unedlen Komponenten haben.

Die genannten Kriterien haben sich als zu eng gefasst erwiesen. Eine Erweiterung des Begriffes durch Klemm und Busmann zum „Zintl-Klemm-Busmann-Konzept“ hat allgemeinere Kriterien etabliert, die später von anderen, darunter EISENMANN, SCHÄFER und MÜLLER weiterentwickelt

wurden.[15, 102–104]

Allgemein versteht man unter Zintl-Phasen intermetallische Verbindungen aus elektropositiven und elektronegativeren Elementen, die stark heteropolare Bindungen aufweisen und deren Struktur sich formal als bestehend aus isolierte Kationen- und Anionenteilgittern beschreiben lässt. Zintl-Phasen haben ionische und kovalente Bindungsanteile. Kovalente Bindungsanteile liegen in der Anionenteilstruktur vor. Die Anionen bilden dabei häufig Strukturen, die denen eines Elementes einer höheren Elementgruppe entsprechen ("Pseudoelementstruktur"). Die Teilstrukturen können aus ein-, zwei- oder dreidimensionale Polyanionen bestehen. Maßgeblich ist dabei die 8-N-Regel. Beispielsweise bilden Siliciumatome im Natriumsilicid NaSi  $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Tetraeder, die isoelektronisch zu den  $\text{P}_4$ -Tetraedern in weißem Phosphor sind. In der Verbindung NaTl bilden  $\text{Tl}^-$ -Anionen eine Struktur, die der Diamantstruktur entspricht. Bei den Verbindungen  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}$  und  $\text{CaSi}_2$  werden Strukturen gemäß der Valenzelektronenkonfiguration von Silicium gebildet. Es werden für  $\text{Ca}_2\text{Si}$  mit  $N = 8$  isolierte  $\text{Si}^{4-}$ -Anionen erhalten (anti- $\text{PbCl}_2$ -Struktur), für  $\text{CaSi}$  ( $N = 6$ ) Ketten und für  $\text{CaSi}_2$  ( $N = 5$ ) gewellte Sechsringschichten wie in grauem Arsen (Abbildung 4.3). Für viele binäre Verbindungen lassen sich nur gebrochene Oxidationszahlen formulieren. In diesen Verbindungen, z.B.  $\text{Ca}_5\text{Si}_3$ , ist dies auf das Vorliegen unterschiedlicher Anionenstrukturen und unterschiedlicher Bindigkeiten der Anionen zurückzuführen. Das Anionenteilgitter von  $\text{Ca}_5\text{Si}_3$  lässt sich als Kombination isolierter  $\text{Si}^{4-}$ -Anionen und  $\text{Si}_2^{6-}$ -Hanteln beschreiben.



**Abbildung 4.3.** Elementarzelle von  $\text{CaSi}_2$ . Rot: Calciumatome, Blau: Siliciumatome.

Auch ternäre Verbindungen lassen sich als Zintl-Phasen formulieren.[105] In diesen liegen neben den elektropositiven Elementen zwei elektronegative Elemente vor, die meist zusammen

---

Anionen bilden, wie z.B.  $[\text{SiAs}_4^{8-}]$  in  $\text{Ba}_4\text{SiAs}_4$  oder  $[\text{CuSb}_2^{5-}]$  in  $\text{K}_5\text{CuSb}_2$ . Oft liegen dabei keine Pseudoelementstrukturen mehr vor, die Anionen folgen aber der 8-N-Regel.[102] Das Zintl-Konzept lässt sich auch auf ternäre Anionen und auf Verbindungen, die als polare, intermetallische Verbindungen bezeichnet werden, anwenden. Dies sind Verbindungen, bei denen die Unterschiede in den Elektronegativitäten zwischen elektropositiven und elektronegativen Elementen gering sind und kein vollständiger Übergang von Elektronen auf das Anion abgeleitet werden kann. Polyanionische Clusterverbindungen, bestehend aus Alkalimetallen und Elementen der Gruppen 13-17, weisen ebenfalls salzartige Strukturen auf.[106, 107]

Die Bindungen in Zintl-Phasen zwischen den elektropositiven und elektronegativen Elementen lassen sich als Übergang zwischen Metall- und ionischer Bindung beschreiben. Im Grenzbereich der polaren, intermetallischen Verbindungen verringert sich die Bandlücke. Wenn sie nicht mehr existiert, resultiert metallisches Verhalten.[108][109] Viele Zintl-Phasen sind halbleitend und damit gut für thermoelektrische Anwendungen geeignet.

---

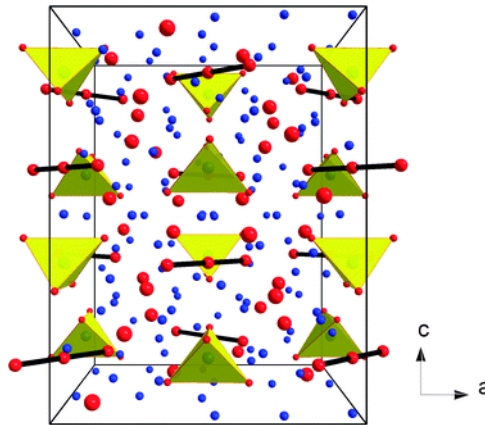
#### 4.2.2 Zintl-Phasen als thermoelektrische Materialien: Stand der Literatur

---

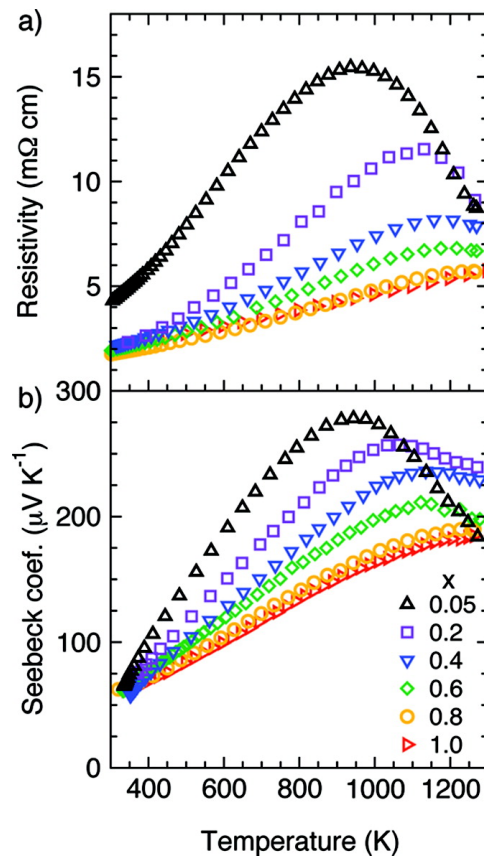
Eine Vielzahl von Zintl-Phasen ist bereits thermoelektrisch charakterisiert worden. Kauzlarich und Toberer veröffentlichten grundlegende Übersichtsartikel, die die Bedeutung von Zintl-Phasen als thermoelektrische Materialien darlegen.[23][110]

Viele Zintl-Phasen, insbesondere Antimonide, zeigten gute thermoelektrische Eigenschaften. Die Verbindung  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  [86], auch "14-1-11"-Phase genannt, war die erste Zintl-Phase, die einen zT-Faktor von über eins zeigte. Aufgrund des hohen Seebeck-Faktors von ca.  $180 \mu\text{V/K}$  und einer hohen elektrischen Leitfähigkeit wurde für die unsubstituierte Verbindung ein zT-Faktor von über 1,2 berechnet. Die Kristallstruktur der 14-1-11-Verbindungen (Abbildung 4.4) ist ein gutes Beispiel für die Anwendung des Phononen-Glas/Elektronen-Kristall-Ansatzes von Slack. Die nach dem Zintl-Konzept gebildeten Polyanionen gelten als Elektronen-Kristall. Durch die kovalenten Bindungen wird eine bessere elektrische Leitfähigkeit bedingt, als das für isolierte Anionen der Fall wäre. Komplizierte Kristallstrukturen mit großen Gitterparametern und vielen Atomen in der Elementarzelle bewirken eine niedrige Wärmeleitfähigkeit.  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  ist aus  $\text{MnSb}_4^{9-}$ -Tetraedern,  $\text{Sb}_3^{7-}$ -Polyanionen und isolierten  $\text{Sb}^{3-}$ -Anionen mit dazwischenliegenden  $\text{Yb}^{2+}$ -Kationen aufgebaut und besitzt eine komplexe Struktur.[111]

Substitution in  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ , z.B. mit Ca,[112] bedingt zT-Faktoren über eins. Durch Substitution wurden die Ladungsträgerkonzentrationen der Verbindungen gezielt verbessert, so z.B. in  $\text{Yb}_{14}\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_{11}$  [23], Abbildung 4.5.



**Abbildung 4.4.** Kristallstruktur von  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ : Gelb:  $[\text{MnSb}_4]^{9-}$ -Tetraeder, rot mit Linien verbunden:  $[\text{Sb}_3]^{3-}$ -Ion, rot:  $\text{Sb}^{3-}$ -Ion, blau:  $\text{Yb}^{14+}$ -Ion.[7]



**Abbildung 4.5.** Lochdotierung durch Substitution durch Al für Mn in der Verbindung  $\text{Yb}_{14}\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_{11}$  führt zu einer Verringerung des elektrischen Widerstands und Erhöhung der Absolutwerte der Seebeck-Koeffizienten.[23]

Auch die Verbindung  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  ist ein gutes Beispiel für die Anwendbarkeit des Modells von SLACK. In der Kristallstruktur besetzen die Zinkatome statistisch fehlgeordnet mehrere kristallographische Positionen und verursachen niedrige Wärmeleitfähigkeiten.[87, 113, 114] In ihren Eigenschaften durch Substitution optimierte Verbindungen zeigen einen maximalen zT-Faktor von 1,3 bei 400 °C.  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  ist daher für die Anwendung bei tiefen Temperaturen geeignet.

---

Diese beiden Verbindungsklassen,  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  und  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ , zeigen das hohe Potential von Zintl-Phasen für die thermoelektrische Anwendung. Die Dichten von Zintl-Phasen sind oft geringer als die Dichten von z.B.  $\text{PbTe}$  oder  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , so dass mit Zintl-Phasen beim Modulbau Gewichtseinsparungen erzielt werden können. Damit sind Zintl-Phasen gute Kandidaten, die bisher kommerziell eingesetzten Verbindungen zu ersetzen.

Die Verbindung  $\text{CaCd}_2\text{Sb}_2$  [115] mit einem  $zT$ -Faktor von null wurde durch Optimierung der Zusammensetzung in ihren thermoelektrischen Eigenschaften so verbessert, dass sie mit der Zusammensetzung  $\text{EuZn}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Sb}_2$  [116] einen  $zT$ -Faktor von über eins aufweist.

---

#### 4.2.3 Erdalkalimetallphosphide, $\text{MCuP}$

---

---

##### 4.2.3.1 Stand der Literatur

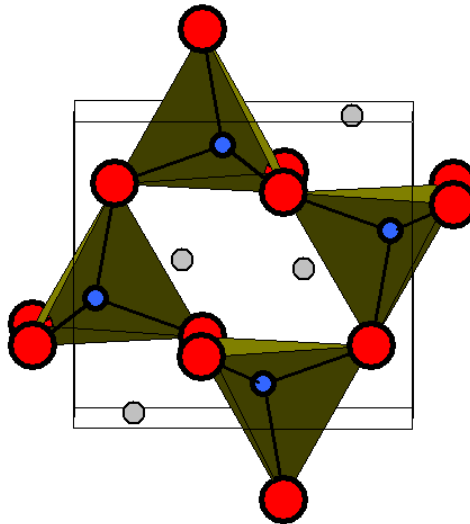
---

Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MCuP}$  ( $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) [117–119] sind vom hohen Interesse für die thermoelektrische Forschung. Die Elemente sind im Vergleich zu den bisher in thermoelektrischen Materialien eingesetzten Elementen wie  $\text{Pb}$  und  $\text{Te}$  leichter verfügbar. Die Dichten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind mit 4,0 bis 5,49  $\text{g/cm}^3$  geringer als die von  $\text{PbTe}$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Elektrovalente Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{MBX}$  ( $M = \text{Erdalkalimetall}$ ,  $B = \text{Übergangsmetall der 11. oder 12. Gruppe}$ ,  $X = \text{Element der 15. Gruppe}$ ) bilden je nach Radienverhältnis der  $M$ - und  $B$ -Atome unterschiedliche Kristallstrukturen aus. [118, 120] Bei ähnlichen Radien wird um die  $M$ - und  $B$ -Atome eine tetraedrische bzw. oktaedrische Koordination von  $X$ -Atomen beobachtet, was einem aufgefüllten Wurtzit- bzw. Zinkblende-Strukturtyp entspricht. Mit zunehmenden Radienverhältnis  $r_A:r_B$  ändert sich die Koordination über verzerrte  $\text{BX}_4$ -Tetraeder (anti- $\text{PbFCl}$ -Typ) zu stark verzerrten Tetraedern ( $\text{Fe}_2\text{P}$ - und anti- $\text{PbCl}_2$ -Typ) bis zum  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Strukturtyp, in der die tetraedrische Koordination nicht mehr vorliegt.

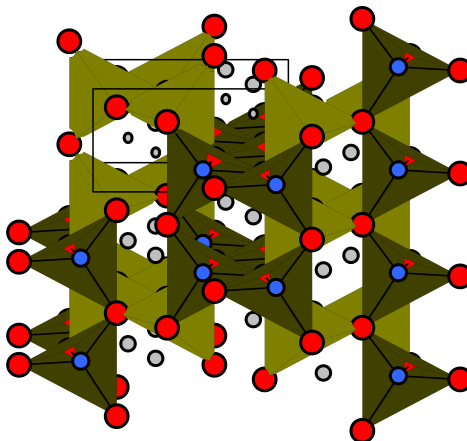
$\text{MgCuP}$  kristallisiert im anti- $\text{PbCl}_2$ -Strukturtyp, der auch als  $\text{MgSrSi}$ -Typ bezeichnet wird.  $\text{CaCuP}$ ,  $\text{SrCuP}$  und  $\text{BaCuP}$  sind isotyp zueinander und kristallisieren im  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Typ. Beide Strukturtypen sind mit der Struktur von  $\text{Fe}_2\text{P}$  strukturell verwandt und leiten sich von ihr ab.

Synthese und Kristallstruktur von  $\text{MgCuP}$  wurden von MEWIS erstmalig beschrieben. [117] Die Struktur ist in Abbildung 4.6 gezeigt.  $\text{MgCuP}$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) mit den Gitterparametern  $a = 6,532 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,835 \text{ \AA}$  und  $c = 7,170 \text{ \AA}$ .  $\text{MnCuP}$  ( $a = 6,3187 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,7239 \text{ \AA}$  und  $c = 7,0882 \text{ \AA}$ ) ist zu  $\text{MgCuP}$  isotyp. [121] Da die Ionenradien von  $\text{Mg}^{2+}$  (103 pm) und  $\text{Mn}^{2+}$  (110 pm) ähnlich sind [15], sollte es möglich sein, eine feste Lösung  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$  zu synthetisieren.



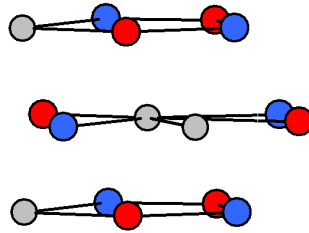
**Abbildung 4.6.** Elementarzelle von MgCuP. Blick entlang  $b$ -Achse. Grau: Magnesiumatome, blau: Kupferatome, rot: Phosphoratome.[117]

Mehrere andere Verbindungen, die im MgSrSi-Strukturtyp kristallisieren, sind als Zintl-Phasen beschrieben worden.[122, 123] Beschreiben lässt sich die Struktur durch in alle Raumrichtungen kanten- und eckenverknüpfte  $\text{CuP}_4$ -Tetraeder. Es entstehen in Richtung der  $a$ - und  $b$ -Achse Kanäle, in denen sich die Magnesiumatome befinden. Dies ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Struktur ist analog der Zinkblende oder der Diamantstruktur. Dies steht mit dem ZINTL-Konzept in Einklang. Kupfer besitzt ein, Phosphor fünf Valenzelektronen. Jedes Magnesiumatom überträgt zwei Valenzelektronen auf das Anion. Daraus resultieren acht Valenzelektronen für ein Kupfer- und ein Phosphoratom. Die gemittelte Elektronenkonfiguration ist damit analog zu Kohlenstoff.



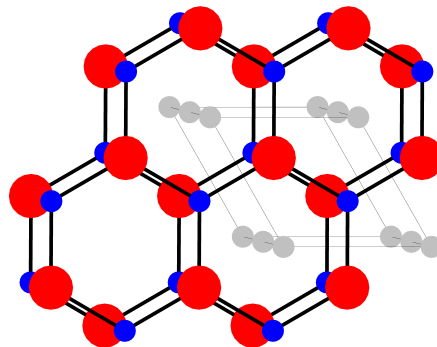
**Abbildung 4.7.** Kristallstruktur von MgCuP. Blick entlang der  $a$ -Achse. Grau: Magnesiumatome, blau: Kupferatome, rot: Phosphoratome.[117]

Die Magnesiumatome sind von 15 Atomen koordiniert (Abbildung 4.8). Fünf Atome sind in der Ebene des Zentralatoms und um jeweils  $b/2$  verschoben so angeordnet, dass sie Fünfringe bilden. Dies ist ein häufig auftretendes Strukturmotiv in ternären Phosphiden mit einem Metall:Nichtmetallverhältnis von ca. 2:1.



**Abbildung 4.8.** Koordination von Magnesium in MgCuP. Blick entlang  $a$ -Achse. Grau: Magnesiumatome, blau: Kupferatome, rot: Phosphoratome.[117]

Der hexagonale  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Typ ( $P6_3/mmc$ , Nr. 194) lässt sich auch als aufgefüllter NiAs-Typ beschreiben und ist in Abbildung 4.9 für CaCuP dargestellt.[124] In diesem sind Nickelatome durch  $A$ -Atome (Ca, Sr, Ba) und  $B$ -Atome (Cu) ersetzt. Die  $B$ - und  $X$ -Atome bilden planare Sechsringe aus, die miteinander kantenverknüpfte Schichten bilden, die sich im Abstand  $c/2$  wiederholen. Entlang der  $c$ -Achse sind die Sechsringe so angeordnet, dass sich über jedem Kupferatom ein Phosphoratom befindet. Die Struktur ist analog BN oder auch Graphit. Dies ergibt sich, wie für MgCuP ausgeführt, aus dem Zintl-Konzept. Die  $A$ -Atome befinden sich in einem sechsseitigen Prisma, dass von zwei übereinanderliegenden Sechsringen gebildet wird.



**Abbildung 4.9.** Kristallstruktur von CaCuP.[125]. Blick entlang  $c$ -Achse (rechts). Grau: Calciumatome, blau: Kupferatome, rot: Phosphoratome. [118]

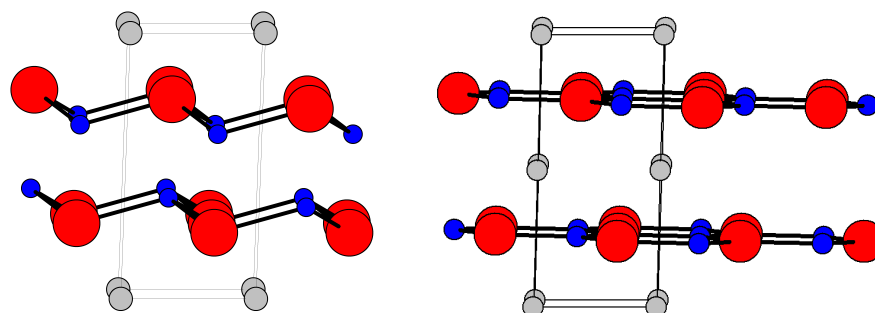
Die Gitterparameter der drei Verbindungen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

**Tabelle 4.1:** Gitterparameter für CaCuP[125], SrCuP[118] und BaCuP[117].

Gitterparameter	CaCuP	SrCuP	BaCuP
$a / \text{\AA}$	4,055(1)	4,146(1)	4,239(1)
$c / \text{\AA}$	7,803(3)	8,476(3)	9,006(2)

Der  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Strukturtyp ist dem  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Strukturtyp ähnlich (Raumgruppe  $P\bar{3}m1$ , Nr. 164), in dem einige Phosphide der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{AB}_2\text{P}_2$ , die gute thermoelektrische Eigenschaften aufweisen, kristallisieren.[6, 126] Im  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Strukturtyp sind bei hexagonaler dichter Anordnung der Phosphoratome die Hälfte der Oktaederlücken mit  $A$ -Atomen und die Hälfte der Tetraederlücken mit  $B$ -Atomen besetzt. Bei Verbindungen im  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Strukturtyp

ist auch die zweite Oktaederlücke mit A-Atomen besetzt.[118] Die im  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  gebildeten gewellten Sechsringe werden durch die Besetzung der Oktaederlücke im  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Strukturtyp zu planaren Sechsringen. In Abbildung 4.10 sind beide Strukturtypen im Vergleich dargestellt.



**Abbildung 4.10.** Elementarzellen des  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Typs am Beispiel von  $\text{CaZnP}_2$  [127] (links) und des  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Typs [125](rechts). Blick entlang  $b$ -Achse. Grau: Calciumatome, blau: Kupferatome, grün: Zinkatome, rot: Phosphoratome.

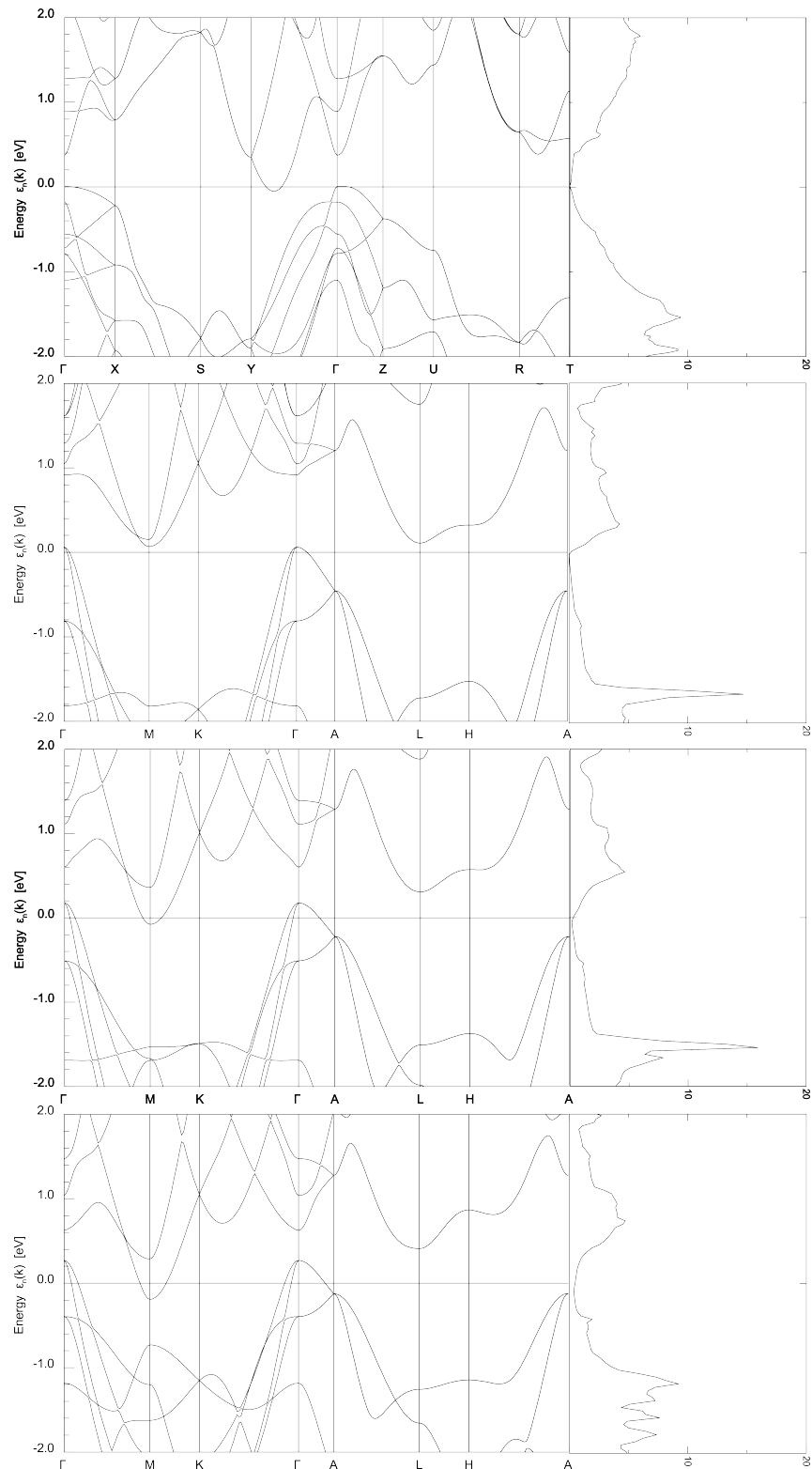
Im System  $M\text{-Cu-P}$  ( $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) sind die Clathrate  $MT_2P_4$  ( $M = \text{Sr, Ba, T = Ni, Cu}$ )[128],  $\text{Ba}_8\text{Cu}_{16}\text{P}_{30}$ [129]  $\text{Ba}_8\text{Au}_{16}\text{P}_{30}$ [88] sowie Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{P}_4$ [130],  $\text{CaZn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_2$ [6, 126] und  $\text{Ca}_2\text{Cu}_6\text{P}_5$ [131] thermoelektrisch charakterisiert worden. Die Clathrate besitzen, wie aufgrund der Kristallstruktur zu erwarten ist, niedrige Wärmeleitfähigkeiten, zeigen jedoch metallisches Verhalten und damit auch hohe elektrische Leitfähigkeiten und niedrige Seebeck-Koeffizienten. Es resultieren daher nur niedrige  $zT$ -Werte für die bislang charakterisierten Verbindungen. Die Verbindungen  $\text{CaZn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_2$  ( $x = 0 - 0,2$ ) hingegen besitzen im Temperaturbereich über  $600^\circ\text{C}$  gute thermoelektrische Eigenschaften.[132] Für die Verbindung  $\text{CaZn}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{P}_2$  wurde in der Literatur  $zT$ -Faktoren von 0,4 beschrieben, für die Verbindung  $\text{YbCuZnP}_2$   $zT$ -Faktoren von 0,6 bei  $700^\circ\text{C}$ .

Verbindungen im  $\text{MgSrSi}$ -Strukturtyp sind als vielversprechende thermoelektrische Materialien theoretisch untersucht worden. DFT-Rechnungen ergaben, dass mehrere Verbindungen in diesem Strukturtyp geringe Bandlücken aufweisen.[123]

#### 4.2.3.2 Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen

Für die in dieser Arbeit untersuchten, unsubstituierten Phasen wurden DFT-Rechnungen durchgeführt (Abbildung 4.11). Zustandsdichten und Bandstrukturen wurden mit dem Programm FPLO berechnet. Berechnungen mit gemischt-besetzten Atompositionen waren nicht möglich. Die Berechnungen wurden jeweils mit einem Monkhorst-Pack  $12 \times 12 \times 12$   $k$ -Punktraster durchgeführt. Für  $\text{MgCuP}$ ,  $\text{CaCuP}$ ,  $\text{SrCuP}$  und  $\text{BaCuP}$  schneidet das Fermi-Niveau die Bänder, aber Valenzband und Leitungsband überlappen nicht. Mit zunehmender Ordnungszahl des Erdalkalimetalls existieren mehr Zustände im Bereich des Fermi-Niveaus. Die elektrische Leitfähigkeit sollte mit zunehmender Ordnungszahl steigen. Aus den Berechnungen ergeben sich indirekte Bandlücken. Da Bandlücken bei dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen oft unterschätzt werden, könnten für alle Verbindungen kleine Bandlücken vorliegen.





**Abbildung 4.11.** Bandstrukturen und Zustandsdichten von  $MCuP$ . Von oben:  $MgCuP$ ,  $CaCuP$ ,  $SrCuP$  und  $BaCuP$ .

#### 4.2.3.3 Synthesen und pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Alle hier diskutierten Verbindungen wurden in evakuierten Quarzglasampullen mit Korundnientiegeln synthetisiert. Die Elemente Magnesium, Mangan, Kupfer und Phosphor wurden im

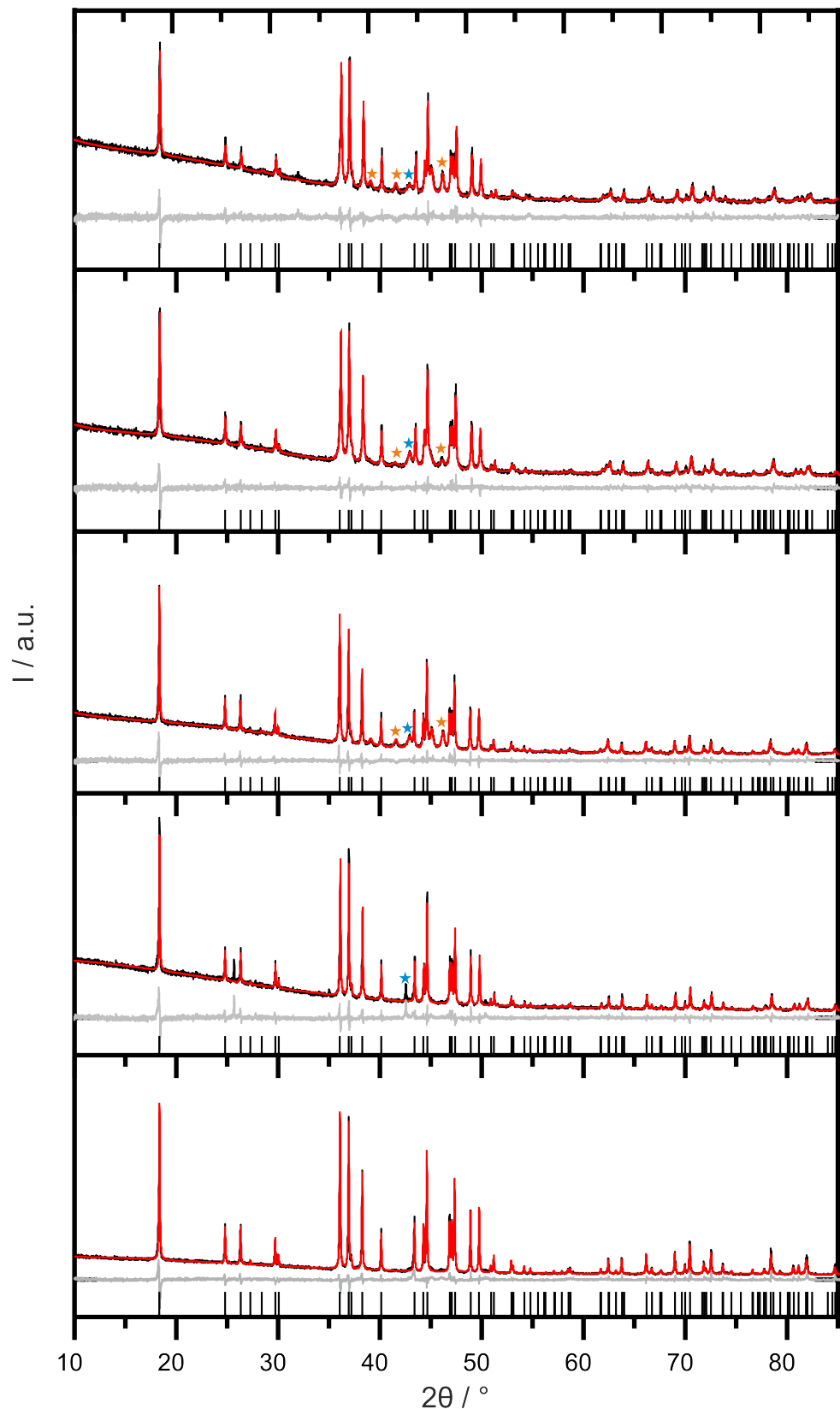
Verhältnis  $(1,15 - x) : x : 1 : 1$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) eingewogen und im Argon-Gegenstrom in den Innentiegel in einer vorher ausgeheizten Halbpulle überführt. Ein Überschuss an Magnesium wurde eingesetzt, da sich bei der Reaktionstemperatur Magnesium verflüchtigt und einen hellen Niederschlag an der Quarzglaswand der Ampulle bildet. Die Einwaagen der Elemente für die ternären und den quaternären Verbindungen sind Tabelle 4.2 zu entnehmen. Alle Ansätze wurden so berechnet, dass jeweils ca. ein Gramm des gewünschten Produktes erhalten wurde.

**Tabelle 4.2:** Einwaagen für die Synthese von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ .

Zielverbindung	m Mg / g	m Mn / g	m Cu / g	m P / g
MgCuP	0,2054	0	0,5438	0,2608
$\text{Mg}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{CuP}$	0,2285	0,0240	0,5434	0,2668
$\text{Mg}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{CuP}$	0,1930	0,0430	0,5055	0,2463
$\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$	0,2018	0,0646	0,5065	0,2439
$\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{CuP}$	0,1933	0,0988	0,5613	0,2742

Die evakuierten Ampullen wurde verschlossen und einem Temperaturprogramm in einem Rohrofen unterworfen. Zuerst wurde mit  $50\text{ }^\circ\text{C/h}$  auf  $400\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und diese Temperatur 36 Stunden gehalten, anschließend mit  $50\text{ }^\circ\text{C/h}$  auf  $850\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und 72 Stunden gehalten und dann wurde mit einer Abkühlrate von  $100\text{ }^\circ\text{C/h}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Temperaturen von mehr als  $850\text{ }^\circ\text{C}$  führten zur Bildung von  $\text{Cu}_3\text{P}$  und  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  als Nebenphasen. Ein größerer Überschuss von Magnesium führte zu Bildung von  $\text{Mg}_2\text{Cu}$ . Die erhaltenen Präparate von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$  erwiesen sich als nicht luft- oder feuchtigkeitsempfindlich.

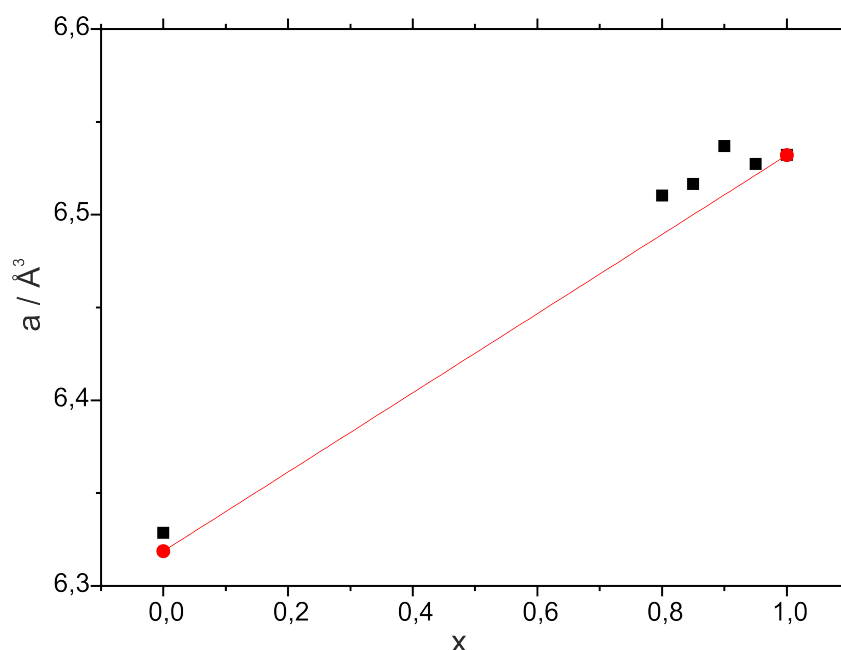
Alle Produkte wurden gemahlen und pulverdiffraktometrisch ( $\text{Cu}_{K\alpha,1}$ -Strahlung) untersucht. Auf Basis des bekannten Strukturmodells von MgCuP wurden für alle Verbindungen Rietveld-Anpassungen vorgenommen, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.12 gezeigt. Substituierte Produkte mit  $x = 0,05; 0,1$  und  $0,15$  wurden fast phasenrein mit nur geringen Anteilen an Nebenphasen erhalten. Wenn Mg durch Mn mit  $x \geq 0,2$  substituiert werden sollte, erhielt man mehrphasige Produkte mit größeren Anteilen an  $\text{Cu}_3\text{P}$  als Nebenphase. Es zeigte sich, dass mit steigendem Anteil an Mangan vermehrt  $\text{Cu}_3\text{P}$  als Nebenphase auftrat. Dies ist vermutlich auf eine geringere Stabilität der manganreicheren Verbindungen zurückzuführen. Werden die Gitterparameter, z.B.  $a$ , gegen die ideale Zusammensetzung gemäß Einwaage aufgetragen, siehe Abbildung 4.13 und Tabelle 4.3, so folgen sie nicht der Vegard'schen Regel[133]. Es sind Abweichungen der Gitterparameter  $a$  von den erwarteten Werten erkennbar. Die erhaltenen Gitterparameter sind größer, als aus der Zusammensetzung gemäß Einwaage zu erwarten. Die Substitution von Mangan für Magnesium ist geringer als durch die Einwaage vorgesehen. Alle Gitterparameter der Verbindungen sind in (Tabelle 4.3) aufgeführt.



**Abbildung 4.12.** Rietveld-Anpassungen von Pulverdiffraktogrammen von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ .  
 Von oben nach unten:  $\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{CuP}$ ,  $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$ ,  $\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$ ,  
 $\text{Mg}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{CuP}$  und  $\text{MgCuP}$ . Nebenphasen sind  $\text{Cu}_3\text{P}$ [134] (orangene Sterne) und  
 $\text{MgO}$ [135] (blaue Sterne). Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die  
 erwarteten Reflexlagen von  $\text{MgCuP}$  sind unten markiert.[117]

**Tabelle 4.3:** Gitterparameter und Volumina der Elementarzellen von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ .

Verbindung	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
MgCuP[117]	6,532(1)	3,835(1)	7,170(1)	179,61
MgCuP	6,5323(5)	3,8370(3)	7,1739(6)	179,81(3)
$\text{Mg}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{CuP}$	6,5273(7)	3,8333(4)	7,1725(8)	179,47(4)
$\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$	6,5369(8)	3,8380(4)	7,1738(4)	179,98(4)
$\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$	6,5165(9)	3,8292(6)	7,1672(2)	178,85(5)
$\text{Mg}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{CuP}$	6,5103(2)	3,8239(7)	7,1629(2)	178,32(5)
MnCuP	6,3287(2)	3,7297(9)	7,1022(2)	167,64(7)
MnCuP[121]	6,3187(7)	3,7239(5)	7,0882(9)	166,79



**Abbildung 4.13.** Gitterparameter  $a$  der Reihe  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ . Schwarze Punkte: Diese Arbeit, rote Punkte: Literatur.[117, 121] Rot: Erwartete Werte bei vollständiger Mischbarkeit.

Die Ermittlung der Besetzungsfaktoren von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$  durch die Rietveld-Methode ergibt, wie aus den Gitterparametern zu erwarten, Werte, die niedriger sind als durch die Einwaage vorgesehen (Tabelle 4.4).

**Tabelle 4.4:** Besetzungsfaktoren von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ .

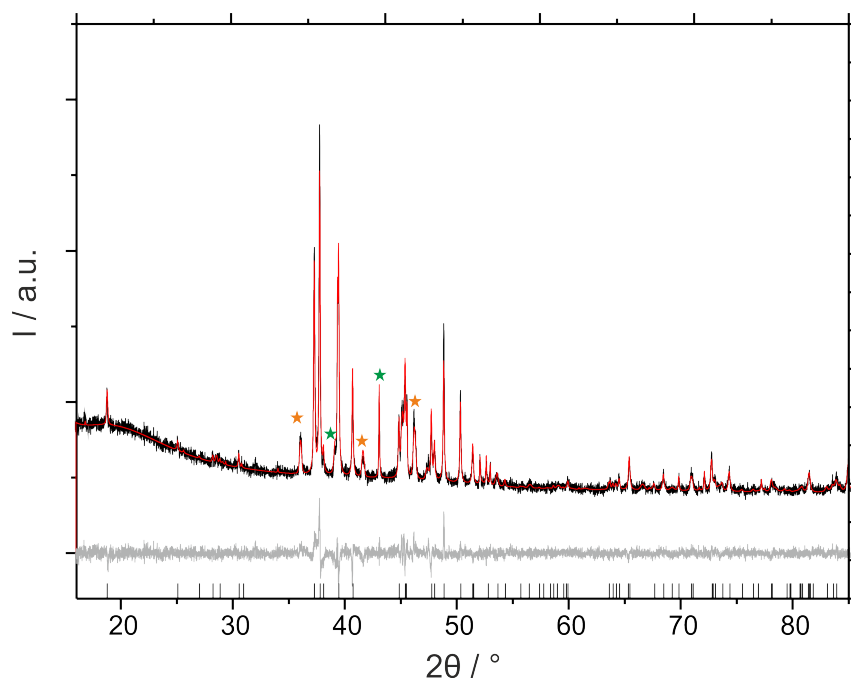
Zielverbindung	Besetzungsfaktor (Mn)
$\text{Mg}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{CuP}$	0,0368 (5)
$\text{Mg}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{CuP}$	0,0749 (5)
$\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$	0,1049 (5)
$\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{CuP}$	0,1661 (6)

Die Synthese von reinem MnCuP konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Verschiedene Versuche MnCuP in evakuierten Quarzglasampullen aus den Elementen in konventionellen Öfen und in Mikrowellenöfen sowie aus MnP und Cu in konventionellen Öfen zu synthetisieren

fürten zu Proben mit verschiedenen Nebenphasen wie z.B. MnP, Cu<sub>3</sub>P und Mn. Die Einwaage für die Synthese aus den Elementen erfolgte gemäß Tabelle 4.5. Als Nebenphasen wurden sowohl bei der Synthese in konventionellen Öfen als auch in Mikrowellenöfen immer Cu<sub>3</sub>P und Mn<sub>1,9</sub>P erhalten. Sowohl eine Verringerung der Reaktionstemperatur als auch ein Überschuss an Mangan führte nicht zum gewünschten einphasigen Produkt. Eine Rietveldanpassung auf Basis des bekannten Strukturmodells von MnCuP einer Probe, die in konventionellen Öfen synthetisiert wurde, ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Es sind klar Reflexe zu erkennen, die nicht MnCuP zugeordnet werden können, sondern den Nebenphasen Cu<sub>3</sub>P und Mn<sub>1,9</sub>P. Die Gitterparameter von MnCuP sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

**Tabelle 4.5:** Einwaagen für die Synthese von MnCuP aus den Elementen.

Mn / g	Cu / g	P / g
0,3706	0,4286	0,2050

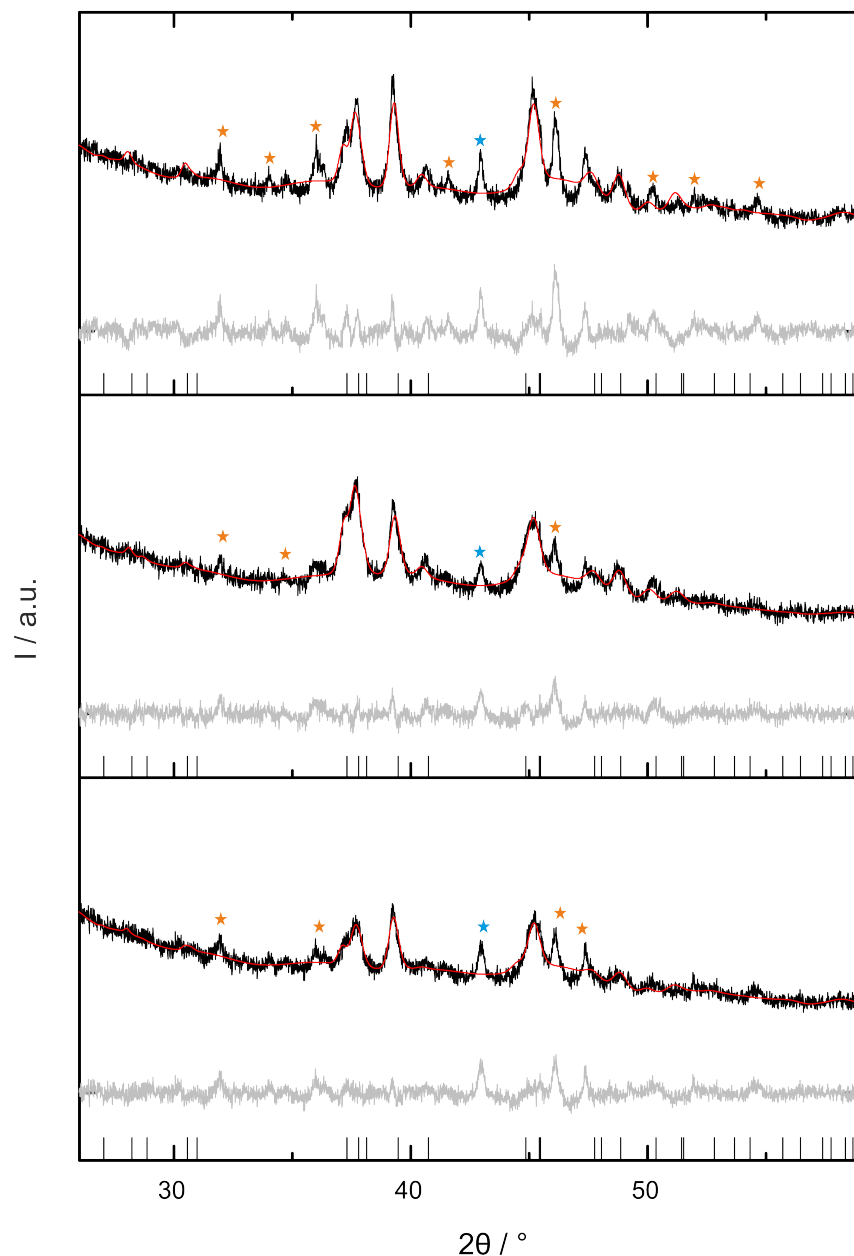


**Abbildung 4.14.** Rietveldanpassung einer Probe von MnCuP mit den Nebenphasen Mn<sub>1,9</sub>P[136] (grüne Sterne) und Cu<sub>3</sub>P[134] (orangene Sterne). Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von MnCuP sind unten markiert.[121].

**Tabelle 4.6:** Gitterparameter von MnCuP.

Gitterparameter	Diese Arbeit	[121]
$a / \text{\AA}$	6,3214(2)	6,3187(7)
$b / \text{\AA}$	3,7267(7)	3,7239(5)
$c / \text{\AA}$	7,0956(2)	7,0882(4)
$V / \text{\AA}^3$	167,16(6)	166,79

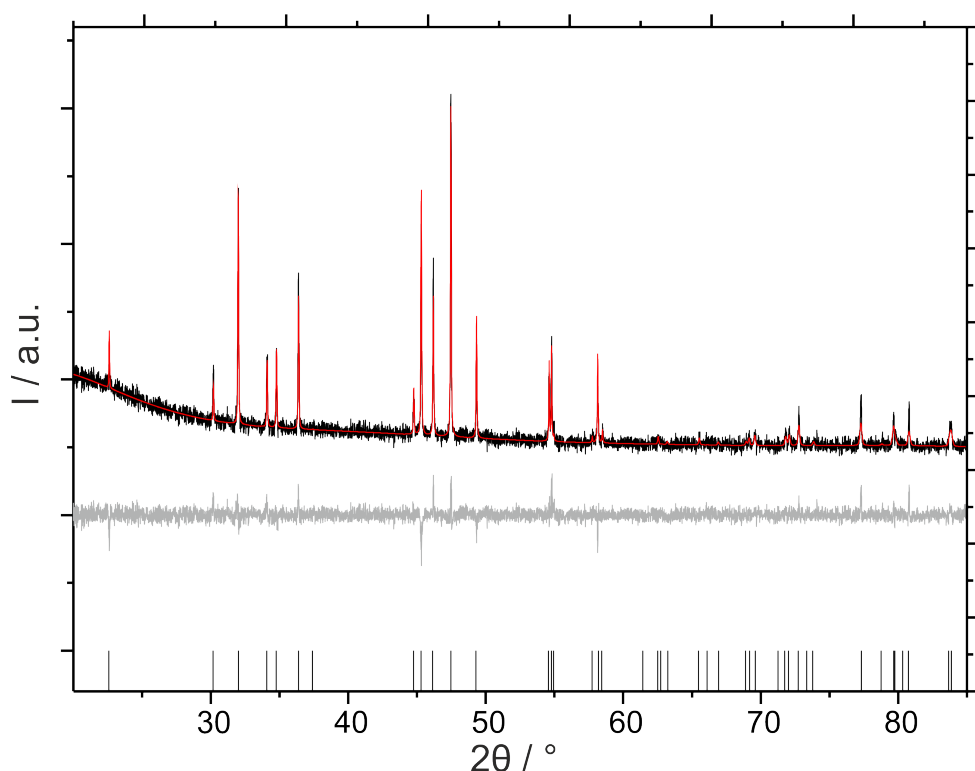
Die Synthese von MnCuP wurde im Mikrowellenofen durchgeführt, um durch kurze Reaktionszeiten eine Zersetzung oder Reaktion zu  $\text{Cu}_3\text{P}$  zu verhindern. Hierzu wurden die Quarzglasampullen in ein Keramikgefäß, welches mit Graphit gefüllt war, gegeben und in ein Gehäuse aus Aluminiumoxid gestellt. Die Reaktionszeiten der Synthese wurde bei gleichbleibender Leistung von 1000 W der Mikrowelle zwischen fünf und fünfzehn Minuten variiert. Aufgrund der kurzen Reaktionszeit weisen die Proben nur eine geringe Kristallinität auf (Abbildung 4.15). Es sind nur begrenzt Aussagen über ihre Identität mittels Pulverdiffraktometrie möglich.



**Abbildung 4.15.** Syntheserversuche von MnCuP in der Mikrowelle bei variierender Reaktionsdauer. Von oben nach unten 15, 10 und 5 Minuten Reaktionsdauer. Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Nebenphasen Mn[137] (blauer Stern) und  $\text{Cu}_3\text{P}$ [134] sind markiert. Die Marker zeigen die Position der erwarteten Reflexe von MnCuP.[121].

Da wiederum die Synthese aus den Elementen nicht gelang, wurde versucht die Synthese mit den Ausgangsstoffen MnP und Cu in Quarzglasampullen in konventionellen Öfen durchzuführen. Dies bietet den Vorteil, dass nicht ein Gas mit einem Festkörper reagieren würde, wie bei Synthese mit elementarem Phosphor, sondern eine Festkörperreaktion ablaufen könnte.

Zuerst wurde MnP in einer evakuierten Quarzglasampulle synthetisiert. Mangan und Phosphor wurden im Verhältnis 1:1,2 eingewogen, wenige mg Iod hinzugefügt und im Argon-Gegenstrom in eine Quarzglashalbampulle ohne Innentiegel überführt und unter Vakuum verschlossen. Mit einem Bunsenbrenner wurde die Ampulle mehrfach erhitzt und anschließend 24 Stunden bei 550 °C und dann eine Woche bei 1000 °C in einem Kammerofen erhitzt. Die Rietveldanpassung des Pulverdiffraktogramms (Abbildung 4.16) zeigt, dass MnP phasenrein entstanden ist. Die Gitterparameter sind in Tabelle 4.7 aufgeführt.



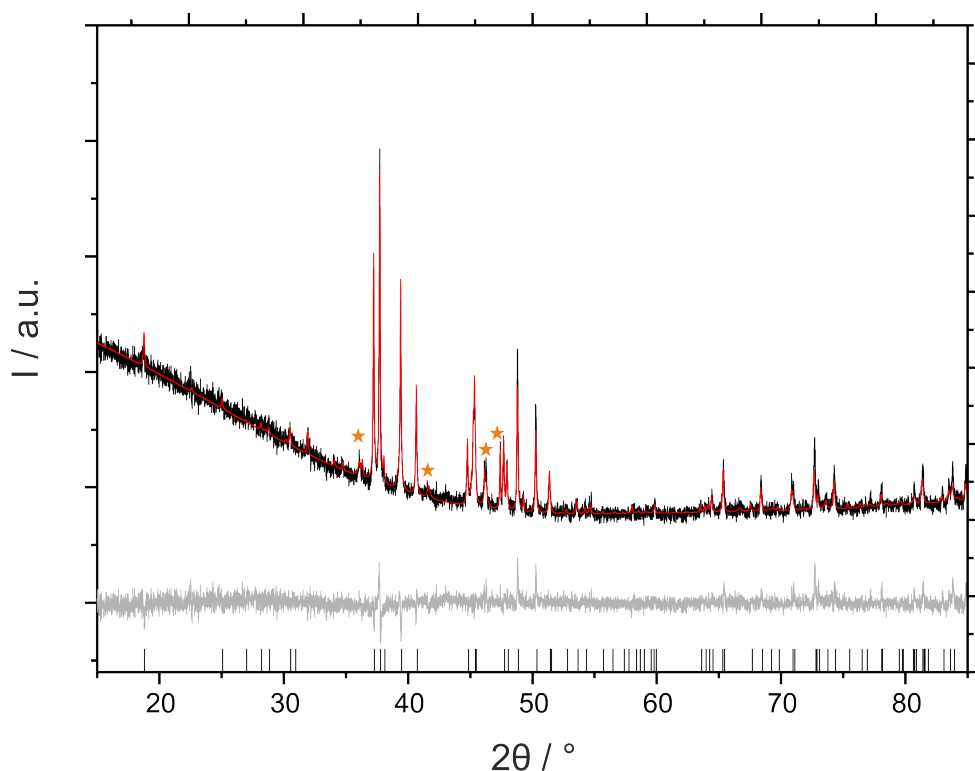
**Abbildung 4.16.** Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von MnP. Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von MnP sind unten markiert.[138].

**Tabelle 4.7:** Gitterparameter von MnP.

Gitterparameter	Diese Arbeit	[138]
$a / \text{\AA}$	3,2537(7)	5,2601(4)
$b / \text{\AA}$	3,1705(4)	3,1741(2)
$c / \text{\AA}$	5,9144(8)	5,9127(4)
$V / \text{\AA}^3$	98,52(2)	98,72

Die Synthese aus MnP und Cu zu MnCuP wurde in Quarzglasampullen in konventionellen Öfen durchgeführt. Die Ausgangsstoffe wurden im Verhältnis 1:1 eingewogen, innig vermengt

und wie oben beschrieben in die Ampulle überführt. Die Ampulle wurde im Vakuum verschlossen und einem Temperaturprogramm unterworfen. Die Probe wurde mit 50 °C/h 24 Stunden auf 800 °C gehalten und anschließend mit 100 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Auch auf diesem Syntheseweg wurden immer Cu<sub>3</sub>P sowie MnP als Nebenphasen erhalten. Eine Verringerung der Reaktionstemperatur, eine Verlängerung der Reaktionszeit und eine erneute Temperaturbehandlung führten nicht zum phasenreinen Produkt. Eine Rietveldanpassung eines Diffraktogramms einer Probe, die wie oben beschrieben synthetisiert wurde, ist in Abbildung 4.17 gezeigt. Die Gitterparameter sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.



**Abbildung 4.17.** Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms einer Probe von MnCuP aus MnP und Cu. Nebenphase ist Cu<sub>3</sub>P[134] (orangene Sterne). Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von MnCuP sind unten markiert.[121]

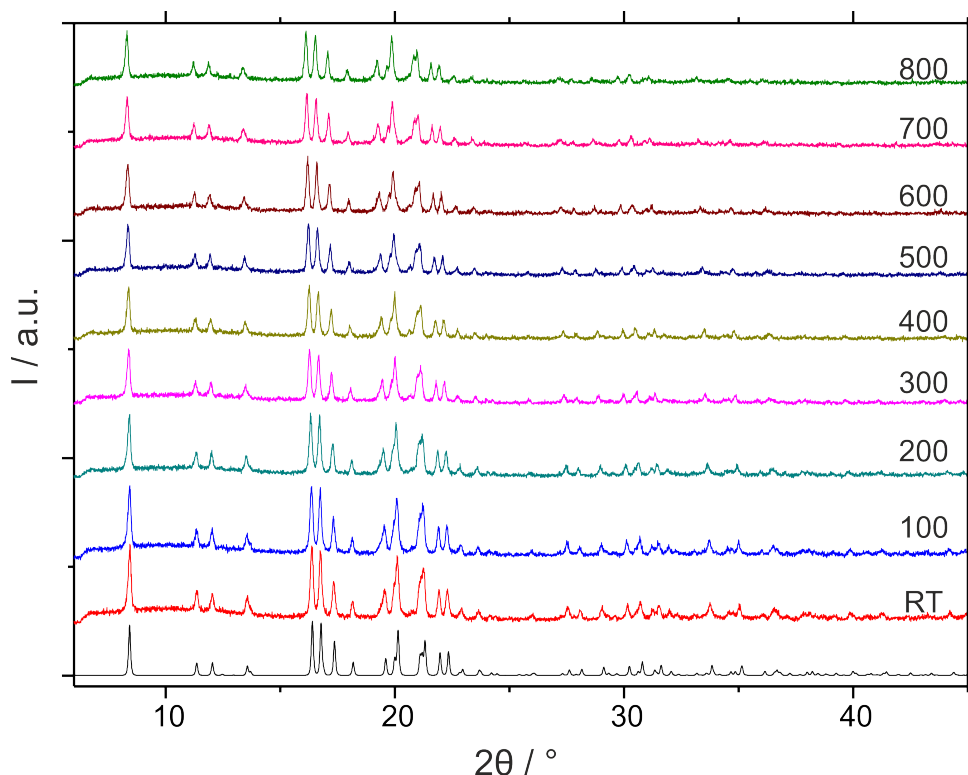
**Tabelle 4.8:** Gitterparameter von MnCuP.

Gitterparameter	Diese Arbeit	[121]
$a / \text{\AA}$	6,3287(2)	6,3187(7)
$b / \text{\AA}$	3,7297(9)	3,7239(5)
$c / \text{\AA}$	7,1022(2)	7,0882(4)
$V / \text{\AA}^3$	167,64(8)	166,79

Die Verbindung MgCuP wurde röntgenpulverdiffraktometrisch bei variierender Temperatur mit Mo<sub>Kα,1</sub>-Strahlung untersucht. Dafür wurde fein verriebenes Material unter Schutzgasbedingungen in einem Handschuhkasten in eine Quarzglaskapillare überführt und diese verschlossen. Die Temperatur wurde in Schritten von 50 °C auf 800 °C erhöht. Nach jeder Temperaturer-



höhung wurde ein Diffraktogramm (Abbildung 4.18) aufgenommen. Die Abkühlung wurde ebenfalls in 50 °C-Schritten vorgenommen. Die Messungen zeigen keine Phasenumwandlung zwischen Raumtemperatur und 800 °C. Eine geringe Verschiebung der Reflexe zu kleineren  $2\theta$ -Werten ist zu erkennen. Dies ist auf die Änderung der Gitterparameter der Verbindung zurückzuführen. MgCuP ist demzufolge mindestens bis zu einer Temperatur von 800 °C stabil.



**Abbildung 4.18.** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramme von MgCuP, aufgenommen zwischen Raumtemperatur und 800 °C von MgCuP.

Die Präparation von CaCuP, SrCuP und BaCuP wurde aufgrund der Luftempfindlichkeit der Erdalkalimetalle im Handschuhkasten durchgeführt. Die Elemente Sr/Ca/Ba, Cu und P wurden im Verhältnis 1,1:1:1 abgewogen und in einen vorher sorgfältig ausgeheizten Korundtiegel überführt. Dieser wurde anschließend in eine Quarzglasampulle gegeben und wie oben beschrieben außerhalb des Handschuhkastens unter Vakuum verschlossen. Die Quarzglasampulle wurde einem Temperaturprogramm unterworfen und in 50 °C-Schritten zwölf Stunden bei 900 °C gehalten. Mit 100 °C/h wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und die Ampulle im Handschuhkasten geöffnet. Die Zwischenprodukte wurden fein verrieben und erneut in einen Korundtiegel überführt und ein weiteres Mal erhitzt. Mit 50 °C/h wurde auf 900 °C erhitzt und die Temperatur 48 Stunden gehalten. Dann wurde mit einer Abkühlrate von 100 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen grauen Pulver von CaCuP, SrCuP und BaCuP sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und verfärben sich schon nach kurzer Zeit an Luft schwarz. Die Einwaagen für die Synthesen der Verbindungen sind in Tabelle 4.9 aufgeführt.

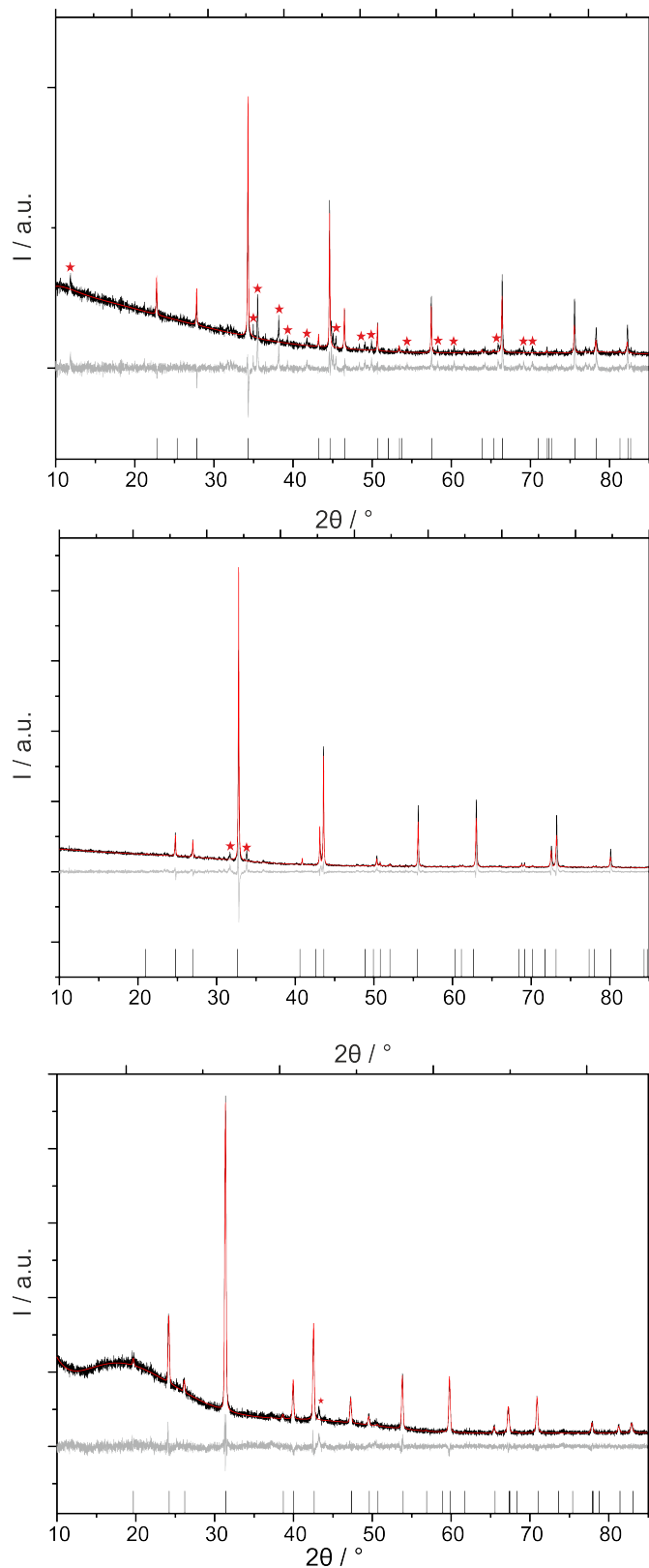
**Tabelle 4.9:** Einwaagen für die Synthesen von CaCuP, SrCuP und BaCuP.

Zielverbindung	m Ca / g	m Sr / g	m Ba / g	m Cu / g	m P [g]
CaCuP	0,3213	0	0	0,4538	0,2557
SrCuP	0	0,5046	0	0,3330	0,1626
BaCuP	0	0	0,6918	0,2551	0,1269

Diese Produkte wurden ebenfalls pulverdiffraktometrisch untersucht ( $\text{Cu}_{K\alpha,1}$ -Strahlung). CaCuP konnte nur in Gegenwart von nicht identifizierten Nebenphasen synthetisiert werden. SrCuP wurde annähernd phasenrein erhalten. Die Rietveldanpassungen (Abbildung 4.19) wurden jeweils auf Basis der literaturbekannten Strukturmodelle durchgeführt.[117–119] Die Gitterparameter sind in Tabelle 4.10 aufgeführt.

**Tabelle 4.10:** Gitterparameter von CaCuP, SrCuP und BaCuP.

Gitterparameter	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
CaCuP[118]	4,055(1)	7,803(3)	111,12
CaCuP	4,0528(4)	7,7969(2)	110,91(2)
SrCuP[118]	4,146(1)	8,476(3)	126,18
SrCuP	4,1519(5)	8,3888(2)	125,24(4)
BaCuP[117]	4,239(1)	9,006(2)	140,49
BaCuP	4,2463(7)	9,018(3)	140,83(6)



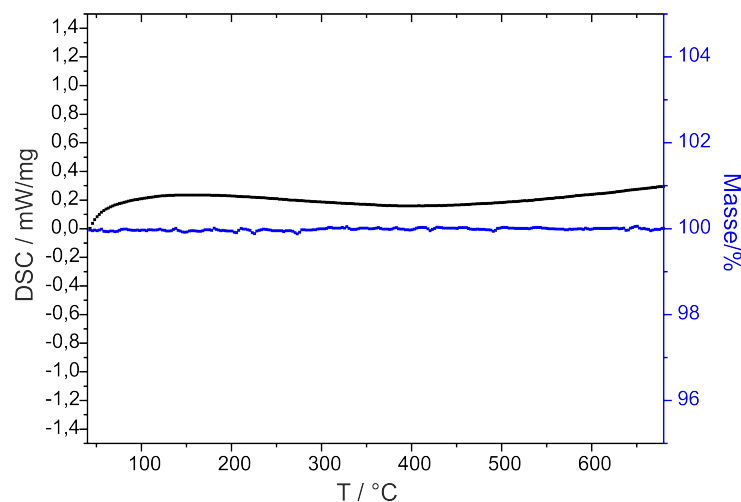
**Abbildung 4.19.** Rietveldanpassungen von Pulverdiffraktogrammen von CaCuP (Oben), SrCuP (Mitte) und BaCuP (Unten). Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Rote Sterne: Nicht identifizierte Nebenphasen. Die erwarteten Reflexlagen der jeweiligen Verbindungen sind jeweils unten markiert.[117–119]

---

#### 4.2.3.4 Thermoanalyse

---

Die Verbindung  $\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$  wurden mittels DSC/TG thermoanalytisch untersucht (Abbildung 4.20). Die Messung wurde unter Argon in Platintiegeln mit Korundinnentiegeln von 25 °C bis 700 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min die Messung durchgeführt. Es sind keine Änderungen der Masse oder Peaks, die auf eine physikalische oder chemische Umwandlung der Verbindung hinweisen, zu erkennen.  $\text{MgCuP}$  ist stabil bis mindestens 700 °C.



**Abbildung 4.20.** DSC/TG-Messung von  $\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$ . Schwarz: DSC-Kurve, Blau: TG-Kurve.

---

#### 4.2.3.5 Verdichtung

---

Die Verdichtung erfolgte mittels SPS für die Mischkristallreihe  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$  und für  $\text{CaCuP}$ ,  $\text{SrCuP}$  und  $\text{BaCuP}$ . Jeweils ca. 0,6-0,8 g der Proben wurden fein verrieben und in eine Graphit-Matrize mit 10 mm Innendurchmesser gegeben. Die Pressparameter wurden durch eine Vielzahl an Versuchen ermittelt. Hoch verdichtete Probenkörper wurden wie folgt erhalten. Ohne Druck wurde zuerst mit ca. 50 °C/min bis ca. 400 °C erwärmt. Dann wurde ein Druck von 30 MPa (entspricht 2,3 kN) angelegt und weiter erwärmt. Bei 650 °C wurde der Druck auf 50 MPa (entspricht 3,7 kN) erhöht und bei konstanter Temperatur für einen Zeitraum von einer halben Stunde gehalten. Nach Beendigung der Verdichtung und Herunterfahren der Leistung der SPS-Apparatur wurde kein Druck auf den Probenkörper ausgeübt. Bei vielen Verdichtungsversuchen im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Probenkörper intermetallischer Phasen zerbrechen können, wenn während der Abkühlphase Druck auf sie ausgeübt wird. Nachdem die Proben abgekühlt waren, wurden die Graphit-Matrizen entnommen. Die Proben wurden mit Hilfe eines Schraubstocks aus den Matrizen entfernt, da sie sich nur schwer aus der Graphit-Matrize lösen lassen. Die verdichteten Probenkörper wurden sorgfältig mit Schleifpapier mechanisch behandelt, um eventuell vorhandenes Graphit zu entfernen und um eine gute Kontaktierung der Probenkörper in den Geräten zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften zu gewährleisten.

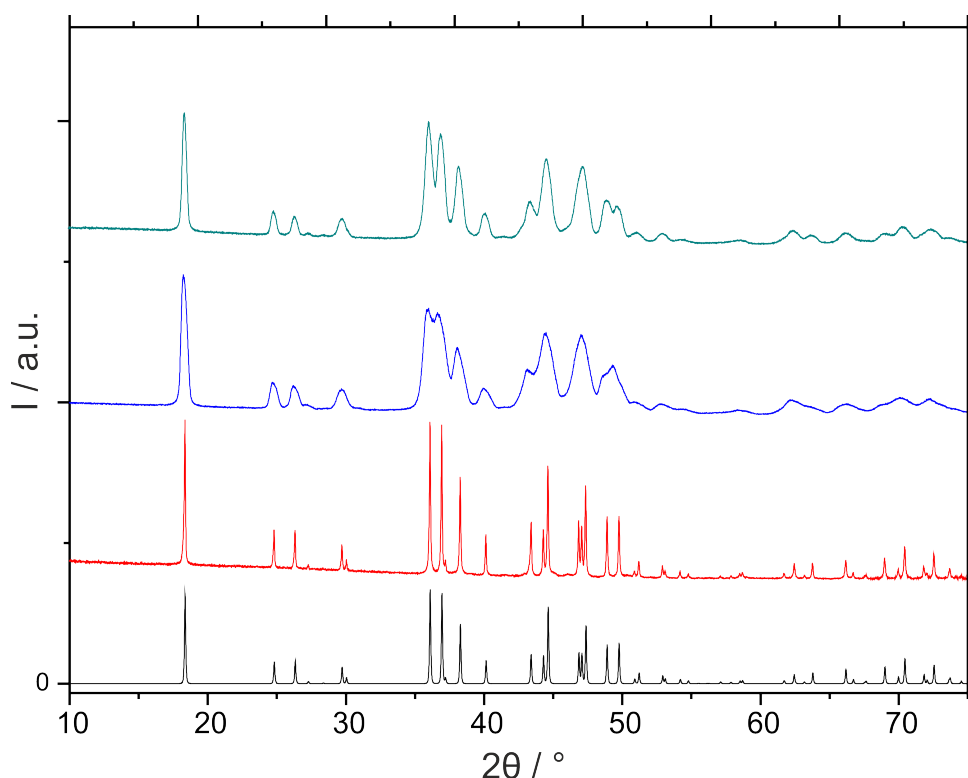
Die Dichten der Proben wurden pyknometrisch bestimmt. Dabei wurden Werte von >95% der

theoretischen, kristallographischen Dichte ermittelt, wie in Tabelle 4.11 aufgeführt. Für CaCuP, SrCuP und BaCuP wurde die Verdichtung analog der Verdichtung von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$  durchgeführt. Davon abweichend wurde eine Temperatur von 700 °C und ein Druck von 100 MPa (eine Stunde) für eine hohe Verdichtung benötigt. Aufgrund der Luftempfindlichkeit der Verbindungen erfolgte keine pyknometrische Bestimmung der Dichte und keine nachträgliche Untersuchung mit Röntgenbeugung.

**Tabelle 4.11:** Dichten der kompaktierten Probenkörper von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ .

Verbindung	$\rho_{\text{pyk}} / \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{krist}} / \text{g/cm}^3$
MgCuP	4,31	4,39[117]
$\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$	4,33	4,50(5)
$\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$	4,57	4,61(5)
$\text{Mg}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{CuP}$	4,41	4,67(2)

Die erhaltenen verdichteten Probenkörper der festen Lösung  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$  wurde mit Röntgenbeugung in Reflexion untersucht, um zu überprüfen, ob durch die Verdichtung Veränderungen an der Probe entstanden waren. Aus den Diffraktogrammen von MgCuP (Abbildung 4.21) ist ersichtlich, dass durch die Verdichtung keine Veränderungen der Kristallstruktur verursacht worden sind. Die Proben zeigen nach Verdichtung keine Veränderung der Identität.



**Abbildung 4.21.** Diffraktogramme von MgCuP nach der Synthese (rot), nach der Verdichtung (blau) und nach der Charakterisierung (türkis) und simuliertes Diffraktogramm (schwarz) von MgCuP.[117] Diffraktogramme nach der Verdichtung und nach der Charakterisierung in Reflexion am Pressling aufgenommen.

---

#### 4.2.3.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

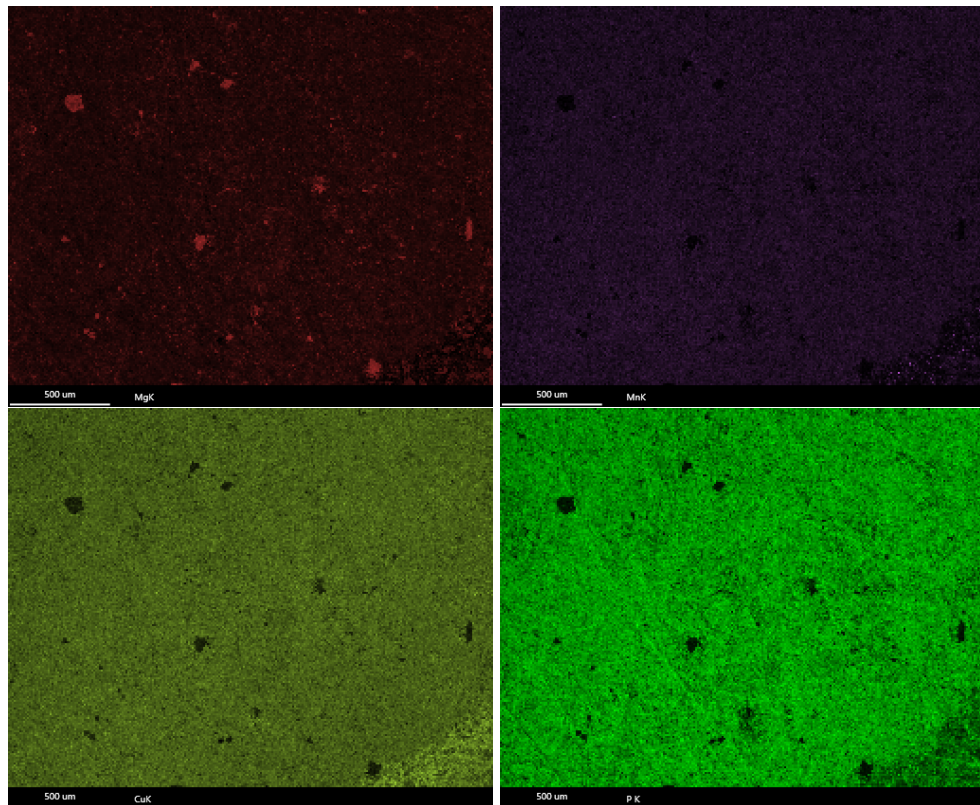
---

Verdichtete Probenkörper der Verbindungen  $\text{MgCuP}$ ,  $\text{Mg}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{CuP}$ ,  $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$  und  $\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{CuP}$  wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und der Verteilung der Elemente untersucht. Die Messungen zeigten, dass die Substitution von Mangan für Magnesium zu einem geringeren Anteil an Mangan als durch Einwaage vorgesehen geführt hat. In Tabelle 4.12 sind die mittels energiedispersiver Spektroskopie (EDS) ermittelten Anteile im Vergleich zu den durch die Einwaage vorgesehenen Anteilen aufgeführt. Für alle Verbindungen wurde jeweils ein geringerer Anteil an Mangan ermittelt, als durch die Einwaage vorgesehen war. Dies ist konsistent mit den Gitterparametern und Besetzungsfaktoren, die mittels Rietveld-Methode ermittelt wurden (Tabelle 4.4).

**Tabelle 4.12:** Mittels EDS ermittelter Anteil  $x$  in  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ .

Ideal	$x$ (EDS)
$\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$	0,089
$\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$	0,101
$\text{Mg}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{CuP}$	0,182

Die homogene Verteilung der Elemente in den verdichteten Proben ist am Beispiel von  $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$  in Abbildung 4.22 gezeigt. Es sind keine größeren Bereiche mit abweichenden Anteilen der Elemente zu erkennen. Dunkle Flecken sind Löcher auf der Oberfläche des Probenkörpers.

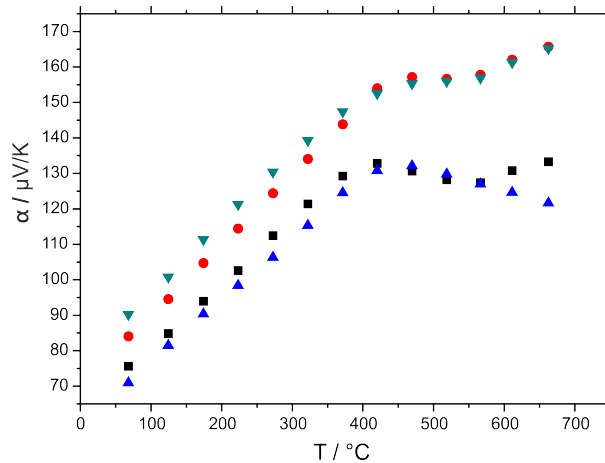


**Abbildung 4.22.** Ergebnisse der energiedispersiven Spektroskopie. Oben links: Mg, oben rechts: Mn, unten links: Cu, unten rechts: P. Dunkle Flecken sind Löcher an der Probenkörperoberfläche.

#### 4.2.3.7 Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{MgCuP}$ und $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$

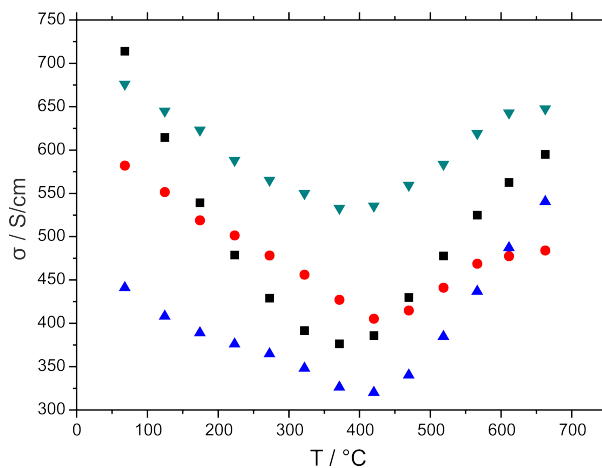
Alle synthetisierten und verdichteten Verbindungen im System  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$  wurden thermoelektrisch charakterisiert. Die Messungen der Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeiten wurden simultan von 50 °C bis 650 °C bzw. 800 °C durchgeführt. In einer weiteren Messung wurden mit der Laserflash-Methode die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten bestimmt.

Die Messungen der Seebeck-Koeffizienten, Abbildung 4.23, zeigen, dass  $\text{MgCuP}$  und die quaternären Verbindungen p-Thermoelektrika sind. Der Verlauf der Seebeck-Koeffizienten ist für alle Verbindungen ähnlich. Zuerst steigen die Seebeck-Koeffizienten stark bis ca. 450 °C an. Bei höheren Temperaturen sind Unterschiede in den verschiedenen Verbindungen zu erkennen.  $\text{Mg}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{CuP}$  und  $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$  zeigen weiter steigende Seebeck-Koeffizienten, die kein Maximum aufweisen und einen Wert von 165  $\mu\text{V/K}$  bei 680 °C aufweisen. Für  $\text{MgCuP}$  und  $\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{CuP}$  sind sinkende Seebeck-Koeffizienten zu erkennen. Allerdings steigt der Seebeck-Koeffizient von  $\text{MgCuP}$  bei Temperaturen über 600 °C erneut an.



**Abbildung 4.23.** Seebeck-Koeffizienten von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ . Schwarz:  $\text{MgCuP}$ , Rot:  $\text{Mg}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{CuP}$ , türkis:  $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$ , blau:  $\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{CuP}$ .

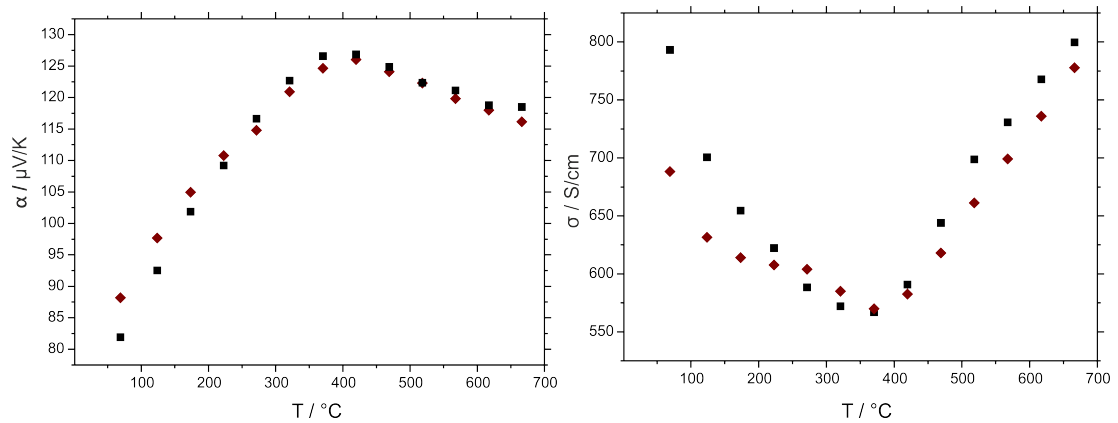
Die Änderungen im Verlauf der Seebeck-Koeffizienten bei 550 °C korrespondieren mit dem Verlauf der elektrischen Leitfähigkeiten. Bei niedrigen Temperaturen bis ca. 300 °C zeigen alle Verbindungen metallisches Verhalten. Alle Verbindungen weisen dann in einem Bereich zwischen 300 °C und 400 °C einen Übergang von metallischem Verhalten zu Halbleiterverhalten auf. Dies ist in Abbildung 4.24 gezeigt. Die elektrischen Leitfähigkeiten verschiedener Proben verlaufen ähnlich. Der Anteil von Mangan in  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$  korrespondiert nicht mit den Größen der elektrischen Leitfähigkeiten.



**Abbildung 4.24.** Elektrische Leitfähigkeiten von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ . Schwarz:  $\text{MgCuP}$ , Rot:  $\text{Mg}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{CuP}$ , türkis:  $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$ , blau:  $\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{CuP}$ .

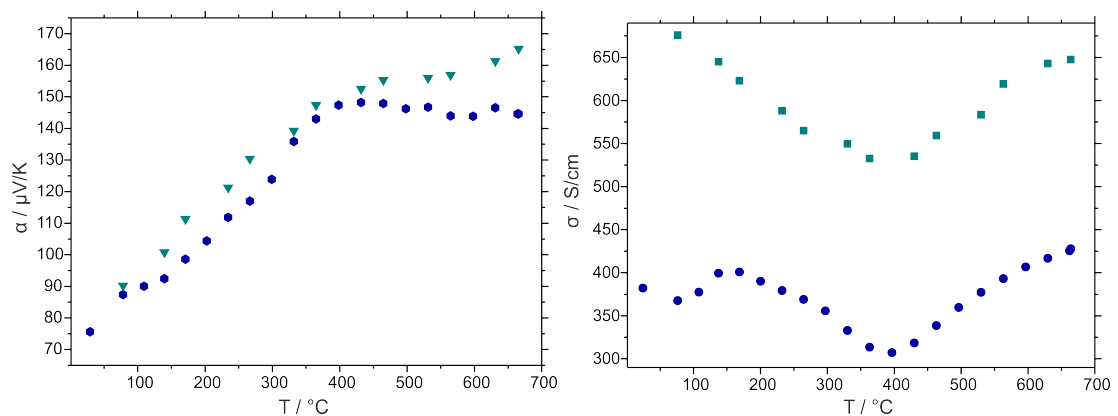
Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der thermoelektrischen Messungen wurden die Seebeck-Koeffizienten und die elektrischen Leitfähigkeiten für eine Probe,  $\text{MgCuP}$ , zweimal gemessen, ohne dazwischen den Probenkörper aus dem Messgerät auszubauen und ohne neu zu kontaktieren. Wird die verdichtete Proben ohne zwischenzeitliche Entnahme aus dem Messgerät zweimal in Folge gemessen (Abbildung 4.25), sind die thermoelektrischen Werte sehr gut reproduzierbar.





**Abbildung 4.25.** Seebeck-Koeffizienten (links) und elektrische Leitfähigkeiten (rechts) von MgCuP. Schwarz: erste Messung, rot: zweite Messung.

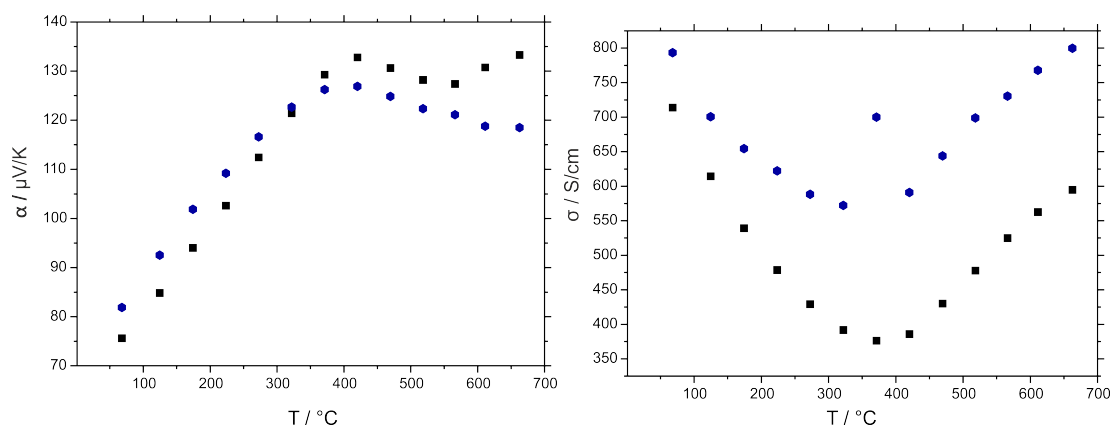
Zur Überprüfung der Verläufe von Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten wurde  $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$  zusätzlich am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Köln, thermoelektrisch charakterisiert. Der Verlauf der Seebeck-Koeffizienten bei beiden Messungen ist ähnlich und zeigt einen Anstieg bis ca. 450 °C und danach einen konstanten Verlauf. Die elektrischen Leitfähigkeiten sind ebenfalls ähnlich und bestätigen den Übergang von Metall- zu Halbleiterverhalten (Abbildung 4.26) dargestellt. Abweichungen sind möglicherweise auf die unterschiedlichen Kontaktierungen und Messmethoden zurückzuführen.



**Abbildung 4.26.** Seebeck-Koeffizienten und elektrische Leitfähigkeiten von  $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$ . TU Darmstadt in türkis, DLR in blau.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Synthese wurden außerdem zwei verschiedene Proben der unsubstituierten Verbindung MgCuP verdichtet und thermoelektrisch charakterisiert. Die Messungen der Seebeck-Koeffizienten zeigen für alle Ansätze einen ähnlichen Verlauf mit näherungsweise gleichen Werten. Auch der Seebeck-Koeffizient von MgCuP ist wie aus Abbildung 4.27 ersichtlich gut reproduzierbar.

Die elektrischen Leitfähigkeiten (Abbildung 4.27) zeigen einen ähnlichen Verlauf mit einem Metall-Halbleiter-Übergang bei ca. 400 °C. Die geringen Abweichungen der Absolutwerte der elektrischen Leitfähigkeiten sind - wie oben aufgeführt - aufgrund der unterschiedlichen Kontaktierung und möglicher anisotroper Effekte der verdichteten Proben nicht interpretierbar.



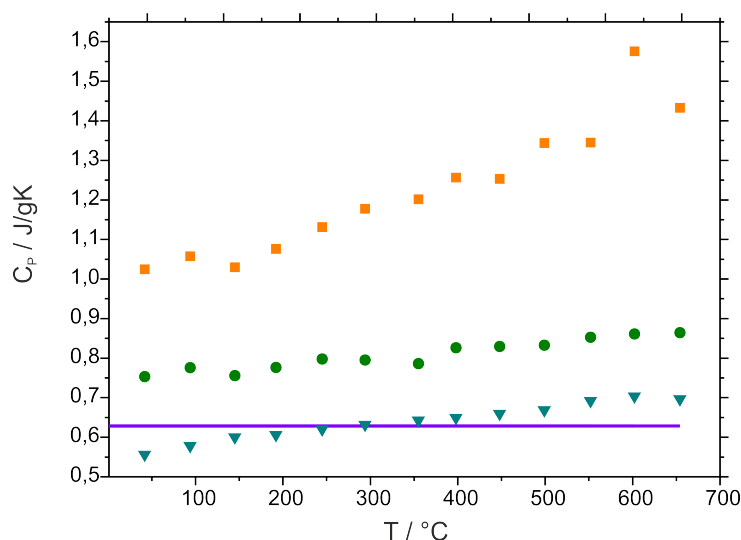
**Abbildung 4.27.** Vergleich der Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeiten (rechts) von zwei verschiedenen Ansätzen von MgCuP. Blau: Erste Probe, Schwarz: Zweite Probe.

Mit einer Arrhenius-Auftragung der natürlichen Logarithmen der elektrischen Leitfähigkeiten gegen die reziproke Temperatur wurden die Bandlücken der Verbindungen im Temperaturbereich ab 450 °C bestimmt. (Tabelle 4.13).  $\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$  und  $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$  besitzen Bandlücken, die mit ca. 0,1 eV geringer sind als die Bandlücken von MgCuP und  $\text{Mg}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{CuP}$

**Tabelle 4.13:** Bandlücken von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ .

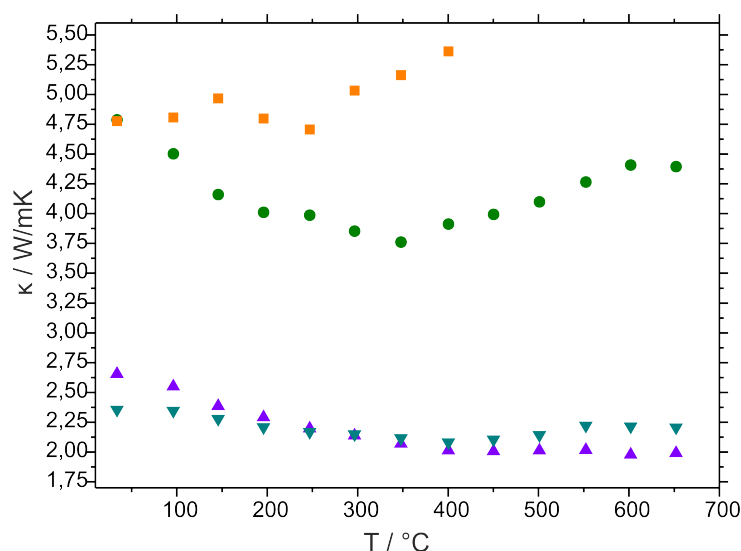
Ideal	Bandlücke / eV
MgCuP	0,20
$\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$	0,10
$\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$	0,09
$\text{Mg}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{CuP}$	0,28

Die Messung der Wärmeleitfähigkeiten erfolgte mit der Laserflash-Methode. Die spezifische Wärmekapazitäten  $C_p$  wurden sowohl mit den Referenzen Graphit und Pyroceram jeweils simultan mit den Temperaturleitfähigkeiten gemessen, als auch mittels DSC bestimmt. Argon wurde als Schutzgas verwendet, um die Probe in Platin-Tiegel mit Korundinnentiegel kalorimetrisch zu untersuchen. Vergleicht man die Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten für die Verbindung  $\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$  (Abbildung 4.28) so ist zu erkennen, dass die ermittelten Werte je nach Referenz und Messmethode unterschiedlich sind. Die Laserflash-Methode ergibt mit Werten von 0,75 bis 1,5 J/gK die höchsten der ermittelten Werte. Pyroceram und Graphit wiesen andere Temperaturleitfähigkeiten auf und sind deshalb als Referenzmaterial nicht gut geeignet. Die Messung mit DSC ergibt deutlich niedrigere Wärmekapazitäten. Im Vergleich zeigt die Abschätzung der Wärmekapazität nach Dulong-Petit ähnliche Wärmekapazitäten wie die Bestimmung mittels DSC. Da die Bestimmung von  $C_p$  mittels DSC die genauesten Werte ergeben sollte, wurde für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit für alle Verbindungen die mit DSC ermittelte Wärmekapazität von  $\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$  berücksichtigt.



**Abbildung 4.28.** Wärmekapazitäten von  $\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$ , ermittelt mit verschiedenen Messmethoden. Orange: Laserflash-Methode mit Graphit als Referenzmaterial, Grün: Laserflash-Methode mit Pyroceram als Referenzmaterial, Violett: Berechnung nach DuLong-Petit, Türkis: DSC.

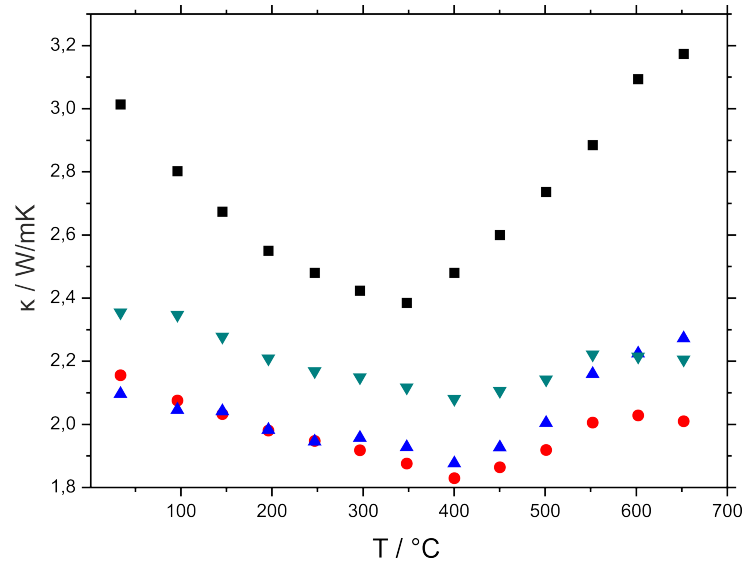
Die Wärmeleitfähigkeiten in Abbildung 4.29 sind für die unterschiedlichen Wärmekapazitäten berechnet worden. Die Wärmeleitfähigkeiten, die mit der Laserflash-Methode bestimmt worden sind, sind mit 3,75 bis 5,5 W/mK am höchsten. Die mittels DSC ermittelten Werte sind kleiner als die der Laserflash-Methode, und vergleichbar mit den Werten aus der Dulong-Petit-Abschätzung.



**Abbildung 4.29.** Wärmeleitfähigkeiten von  $\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$ . Orange: Laserflash-Methode mit Graphit als Referenzmaterial, Grün: Laserflash-Methode mit Pyroceram als Referenzmaterial, Violett: Berechnung nach Dulong-Petit, Türkis: DSC.

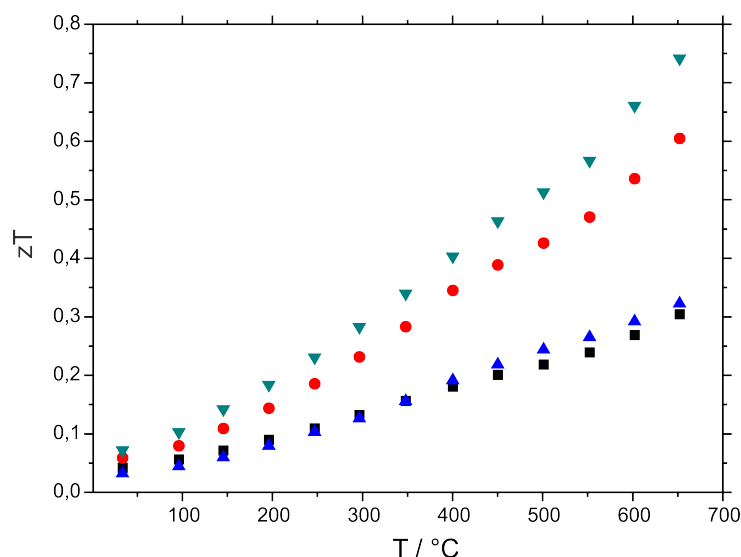
Die Wärmeleitfähigkeiten von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$  wurden auf Basis der mittels DSC ermittelten Wärmekapazitäten von  $\text{Mg}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{CuP}$  berechnet (Abbildung 4.30). Alle Verbindungen zeigen deutliche Änderungen bei einer Temperatur von ca. 400 °C. Bis 400 °C sinken die Wärmeleitfä-

higkeiten, über 400 °C steigen die Wärmeleitfähigkeiten an. MgCuP zeigt mit Werten von 2,4 bis 3,2 W/mK die höchsten Wärmeleitfähigkeiten. Mg<sub>0,90</sub>Mn<sub>0,10</sub>CuP und Mg<sub>0,85</sub>Mn<sub>0,15</sub>CuP weisen die niedrigsten Werte auf, welche über 600 °C näherungsweise konstant sind. Die Substitution von Mn für Mg hat zu niedrigeren Wärmeleitfähigkeiten geführt.



**Abbildung 4.30.** Wärmeleitfähigkeiten von Mg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>CuP, bestimmt auf Basis der mit DSC ermittelten Wärmekapazitäten von Mg<sub>0,90</sub>Mn<sub>0,10</sub>CuP. Schwarz: MgCuP, Rot: Mg<sub>0,90</sub>Mn<sub>0,10</sub>CuP, türkis: Mg<sub>0,85</sub>Mn<sub>0,15</sub>CuP, blau: Mg<sub>0,80</sub>Mn<sub>0,20</sub>CuP.

Die hohen Seebeck-Koeffizienten, die vergleichsweise hohen elektrische Leitfähigkeiten und die niedrige Wärmeleitfähigkeiten führen zu hohen zT-Faktoren, die mit der Temperatur ansteigen (Abbildung 4.31). Alle Verbindungen weisen kein Maximum des zT-Faktors auf. MgCuP und Mg<sub>0,8</sub>Mn<sub>0,2</sub>CuP weisen zT-Werte von ca. 0,3 bei 650 °C auf. Durch die Substitution von Mg durch Mn wurde eine signifikante Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften erreicht. Mg<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>CuP und Mg<sub>0,85</sub>Mn<sub>0,15</sub>CuP besitzen mit zT-Werten über 0,6 Gütefaktoren, die vergleichbar sind mit den zT-Werten von den besten, bisher in der Literatur beschriebenen, Phosphiden.[6]



**Abbildung 4.31.**  $zT$ -Werte von  $Mg_{1-x}Mn_xCuP$ . Schwarz:  $MgCuP$ , Rot:  $Mg_{0,90}Mn_{0,10}CuP$ , türkis:  $Mg_{0,85}Mn_{0,15}CuP$ , blau:  $Mg_{0,80}Mn_{0,20}CuP$ .

Die geringe Breite der Bandlücken von ca. 0,1-0,3 eV, sowie die guten thermoelektrischen Eigenschaften aller untersuchten Verbindungen sind vorteilhaft für thermoelektrische Anwendungen. Da die elektrischen Leitfähigkeiten oberhalb einer bestimmten Temperatur mit der Temperatur steigen und gleichzeitig vergleichsweise hohe Seebeck-Koeffizienten vorliegen, sollten die Verbindungen der Mischkristallreihe  $Mg_{1-x}Mn_xCuP$  gut für die thermoelektrische Anwendung geeignet sein.

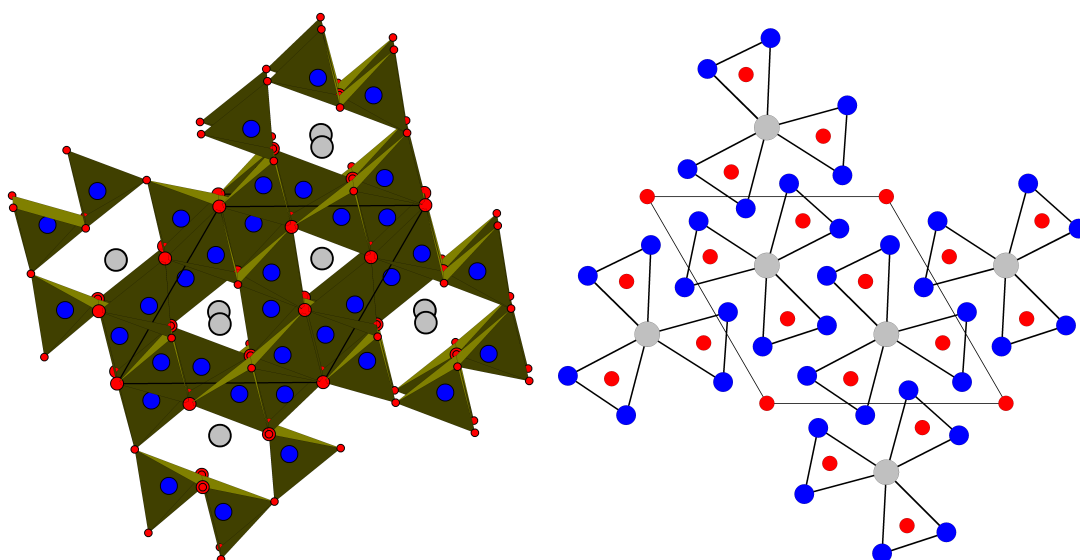
#### 4.2.4 $MgCo_6P_4$ und $MnCo_6P_4$

##### 4.2.4.1 Stand der Literatur

Im System Mg-Co-P sind bisher nur die Phasen  $MgCo_6P_4$  und  $Mg_2Co_{12}P_7$  von HELLMANN und MEWIS beschrieben worden.[139]

$Mg_2Co_{12}P_7$  kristallisiert mit den Gitterparametern  $a = 9,012 \text{ \AA}$  und  $c = 3,504 \text{ \AA}$  im hexagonalen  $Zr_2Fe_{12}P_7$ -Strukturtyp [140] (Raumgruppe  $P\bar{6}$ , Nr. 174), in dem eine Vielzahl ternärer Übergangsmetallphosphide kristallisiert.[141][142] Der Strukturtyp ist kristallographisch eng mit dem  $Fe_2P$ -Typ verwandt. Verbindungen im  $Zr_2Fe_{12}P_7$ -Strukturtyp wurden von KAUZLARICH *et al.* als Zintl-Phasen beschrieben und thermoelektrisch charakterisiert.[143] Für die Verbindungen der Zusammensetzung  $A_2B_{12}P_7$ , lassen sich die formalen Ladungen für ionische Untereinheiten als  $(A^{2+}/B^{2+})_{14}(P^{4-})_7$  formulieren.

In diesem Strukturtyp sind die der Cobalt-Atome auf drei der kristallographisch unabhängigen Lagen (Co1-3) verzerrt tetraedrisch und die Vierte quadratisch planar (Co4) von Phosphoratom umgeben. Die Polyeder (Abbildung 4.32 links) werden mit acht bzw. zehn Metallatomen zu verzerrten, tetragonalen bzw. pentagonalen Prismen (Abbildung 4.32 rechts) erweitert, deren Seitenflächen überdacht sind. Die Phosphoratom sind prismatisch von Magnesium und Cobalt umgeben. Die  $CoP_4$ -Tetraeder sind kantenverknüpft und bilden entlang der  $c$ -Achse Kanäle, in deren Mitten sich Magnesiumatome befinden, wie in Abbildung 4.32 links gezeigt.

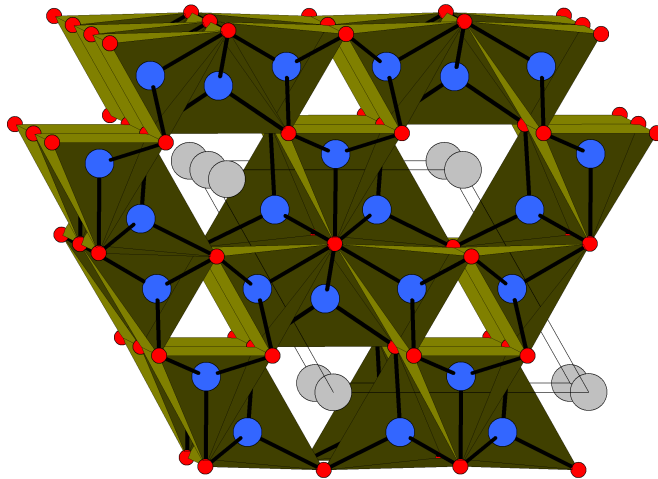


**Abbildung 4.32.** Kristallstruktur von  $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ . Blick entlang  $c$ -Achse. Grau: Magnesiumatome, blau: Cobaltatome, rot: Phosphoratome. Striche zwischen Atomen zur Verdeutlichung der Prismen.[139]

Bemerkenswert ist, dass die Co(4)-Atomposition nicht nur von Übergangsmetallatomen, sondern auch von Erdalkalimetallatomen wie Magnesium und Calcium besetzt werden kann. Diese Mischbesetzung führt zu Verbindungen wie  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ [141] und  $\text{Ca}_{2,1}\text{Ni}_{11,9}\text{P}_7$ [141] und zeigt die Flexibilität des Strukturtyps, die Substitutionen ermöglicht. Die Koordinationszahl der Co(4)-Atomlage ist mit 15 höher als der Atome auf den Lagen Co(1)-Co(3).

Die Calcium- und Magnesiumatome sind im  $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ -Typ von 18 Atomen umgeben, die ein sechseckiges, hexagonales Prisma ausbilden, welches von jeweils einem Atom über den Seitenflächen überdacht ist. Dies ist die gleiche Koordination der Erdalkalimetallatome wie in den Verbindungen  $\text{EACuP}$  ( $\text{EA} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) im  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Strukturtyp (Abbildung 4.9).

$\text{MgCo}_6\text{P}_4$  kristallisiert im  $\text{LiCo}_6\text{P}_4$ -Typ in der Raumgruppe  $P\bar{6}m2$  (Nr. 187,  $a = 6,609 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,38 \text{ \AA}$ ). Die Koordinationspolyeder, verknüpfte  $\text{CoP}_4$ -Tetraeder sind ähnlich denen in  $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ . Entlang der  $c$ -Achse existieren im Co/P-Gerüst Kanäle. Die Hälfte dieser Kanäle sind von den Magnesiumatomen besetzt, wie in Abbildung 4.33 dargestellt. Die Magnesiumatome befinden sich in hexagonalen Prismen, welche von jeweils sechs Cobalt- und sechs Phosphoratomen gebildet werden. Die Co(1)-Lage ist von fünf Phosphoratomen quadratisch-pyramidal, die Co(2)-Lage von vier Phosphoratomen tetraedrisch umgeben.



**Abbildung 4.33.** Kristallstruktur von  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ . Blick entlang c-Achse. Grau: Magnesiumatome, blau: Cobaltatome, rot: Phosphoratome.[139]

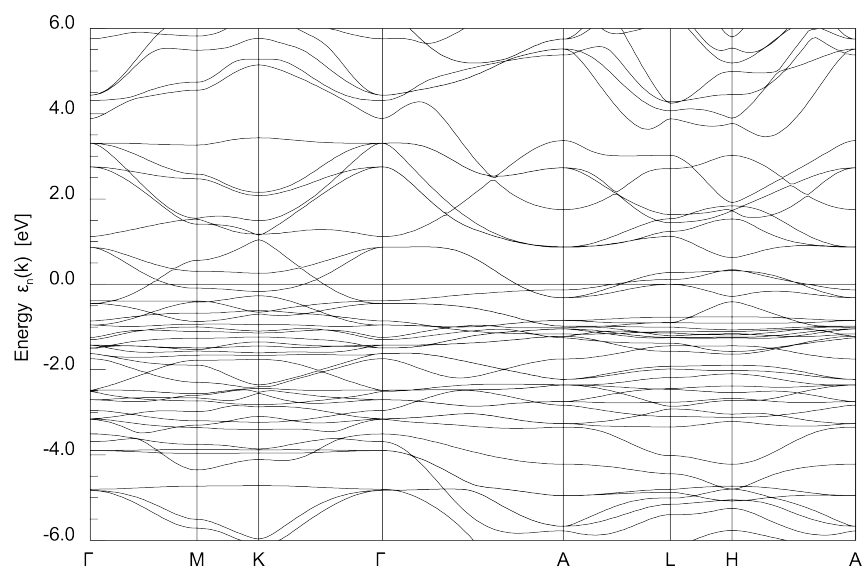
Im  $\text{LiCo}_6\text{P}_4$ -Strukturtyp kristallisieren eine Vielzahl von Verbindungen. Alle Elemente des Strukturtyps können substituiert werden, dies führt zur allgemeinen Summenformel  $\text{AB}_6\text{C}_4$  mit  $\text{A} = \text{Li, Mg, Ca, Sr, Rb}$ .  $\text{LiCo}_6\text{P}_4$  ist als Li-Interkalationsverbindung beschrieben worden.[144]

Im System Mn-Co-P sind mehr Verbindungen hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht worden. Für die feste Lösung  $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$  wurden die magnetischen Eigenschaften bestimmt.[145]  $\text{Co}_2\text{P}$  und  $\text{Mn}_2\text{P}$  kristallisieren im orthorhombischen bzw. im hexagonalen Kristallsystem. Beide Verbindungen sind nicht ferromagnetisch. Die feste Lösung  $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$  kristallisiert im Bereich  $0 < x < 0,8$  orthorhombisch, für  $x > 0,8$  hexagonal. Im Zusammensetzungsbereich  $0,2 < x < 0,66$  ist die feste Lösung ferromagnetisch. Für  $x > 0,66$  liegt Antiferromagnetismus vor. Bemerkenswert ist die hohe Curie-Temperatur von  $311\text{ }^\circ\text{C}$  für die Zusammensetzung  $\text{MnCoP}$  ( $x = 0,5$ ). Durch Substitution mit Si wurde versucht, die magnetischen Eigenschaften der festen Lösung zu verbessern.  $\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{P}_{0,8}$  zeigt einen antiferroferromagnetischen Übergang bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$ .[146] Viele weitere ternären Phosphide sind auf supraleitende Eigenschaften untersucht worden.[147]

Im System A - Co -P ( $\text{A} = \text{Mg, Mn}$ ) sind bislang keine Verbindungen thermoelektrisch charakterisiert worden.

#### 4.2.4.2 Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen

Die DFT-Rechnung wurden mit dem Programm FPLO (Monkhorst-Pack  $12 \times 12 \times 12$   $k$ -Punkt-Raster) durchgeführt. Die Berechnungen ergeben für  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  keine Bandlücke, also metallisches Verhalten, wie aus Abbildung 4.34 ersichtlich ist. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen für  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  stimmen gut mit der Literatur überein.[144]



**Abbildung 4.34.** Bandstruktur von  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ .

#### 4.2.4.3 Synthesen

Die Synthesen von  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  und der noch nicht in der Literatur beschriebenen Verbindung  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  erfolgten in einer Quarzglasampulle mit Korundtiegel. Die Ausgangsstoffe für die Synthese von  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  wurden gemäß Tabelle 4.14 im Verhältnis 1,5:6:4 von Mg:Co:P eingewogen. Die Quarzglasampulle wurde im Vakuum verschlossen. Dabei wurde das befüllte Ende mit einem feuchten Tuch gekühlt, um ein Verdampfen der Ausgangsstoffe zu verhindern.

**Tabelle 4.14:** Einwaagen für die Synthese von  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  und  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ .

Verbindung	m Mg / g	m Mn / g	m Co / g	m P / g
$\text{MgCo}_6\text{P}_4$	0,0756	0	0,7336	0,2575
$\text{MnCo}_6\text{P}_4$	0	0,1077	0,6605	0,2314

Die Ampulle wurde zuerst in einem Rohrofen 72 h auf 900 °C erhitzt. Danach wurde das erhaltene, noch unreine Produkt, sorgfältig gemahlen und erneut in eine Quarzglasampulle überführt. Das Zwischenprodukt wurde dann 72 Stunden auf 800 °C erhitzt.

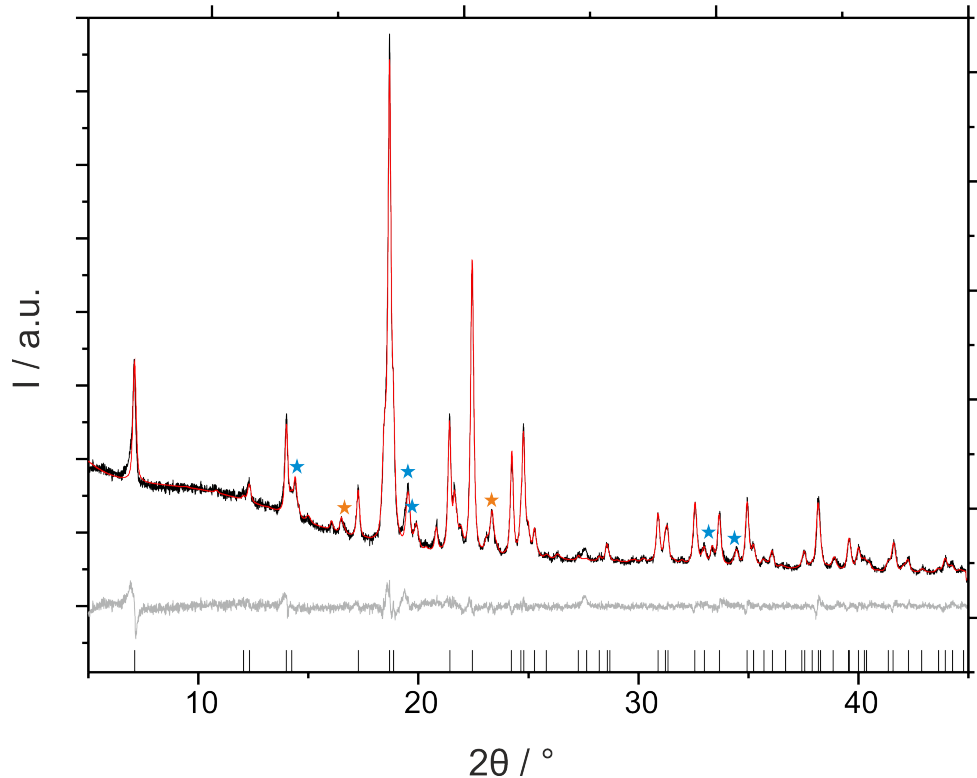
Für die Synthese von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  wurden Mangan, Cobalt und Phosphor im Verhältnis 1,05:6:4 (Tabelle 4.14) im Argon-Gegenstrom in die Quarzglasampulle überführt. Anschließend wurde die Ampulle im Vakuum verschlossen und 12 Stunden auf 900 °C erhitzt. Nach dem Öffnen der Ampulle wurde das Zwischenprodukt sorgfältig gemahlen und erneut in eine Quarzglasampulle überführt und unter Vakuum verschlossen. Die Ampulle wurde dann 24 Stunden auf 800 °C erhitzt. Die erhaltenen Pulver sind gegenüber Luft und Luftfeuchtigkeit stabil.

Synthesen von  $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$  waren erfolglos. Veränderungen des Einwaageverhältnisses und des Temperaturprogramms ergaben immer Proben, deren Hauptphase  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  war.



#### 4.2.4.4 Charakterisierung und Kristallstruktur von $\text{MnCo}_6\text{P}_4$

Die grauen, kristallinen Pulver wurden pulverdiffraktometrisch untersucht.  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  wurde nicht phasenrein erhalten. Eine Rietveld-Anpassung ist in Abbildung 4.35 gezeigt. Alle Temperaturbehandlungen bei der Synthese führten zu einem Phasengemisch aus  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  und binären Cobaltphosphiden. Auch Änderungen der Einwaagen oder des Temperaturprogramms führten nicht zu phasenreinen Proben. Die Gitterparameter der Rietveldanpassung sind in Tabelle 4.15 aufgeführt.



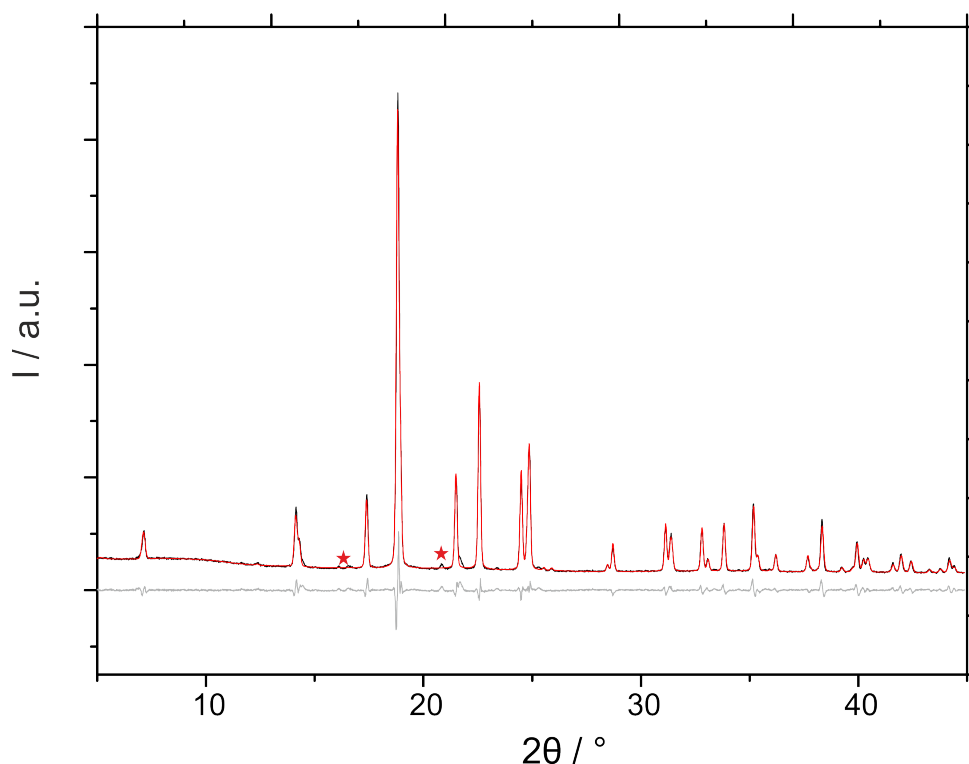
**Abbildung 4.35.** Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ . Nebenphasen sind  $\text{Co}_2\text{P}$  (orangene Sterne) und  $\text{CoP}$  (blaue Sterne). Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  sind unten markiert.[139].

**Tabelle 4.15:** Gitterparameter von  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ .

Gitterparameter	Diese Arbeit	[139]
$a / \text{\AA}$	6,6173(2)	6,609(1)
$c / \text{\AA}$	3,3789(2)	3,380(1)
$V / \text{\AA}^3$	128,14(7)	127,86

Für die Strukturverfeinerung von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  wurde das Programm TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Karlsruhe) verwendet. Da eine Isotypie von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  zu  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  vermutet wurde, wurde die Struktur der Magnesiumverbindung[139] als Startmodell für die Verfeinerung verwendet. Die Verfeinerung der Gitterparameter, der Atompositionen und der Auslenkungsparameter ergaben

eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm, wie aus Abbildung 4.36 ersichtlich.



**Abbildung 4.36.** Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ . Reflexe, die keiner Verbindung zugeordnet werden können, sind mit roten Sternen markiert. Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz.

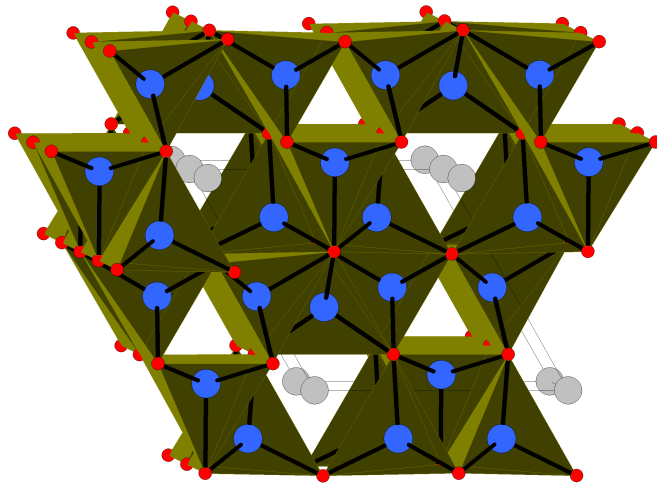
Die kristallographischen Parameter und Atompositionen von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  sind in Tabelle 4.16 und Tabelle 4.17 aufgeführt.  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  und  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  kristallisieren wie erwartet isotyp im  $\text{LiCo}_6\text{P}_4$ -Typ. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 4.37 gezeigt.

**Tabelle 4.16:** Kristallographische Daten von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ .

	$\text{MnCo}_6\text{P}_4$
Kristallsystem	hexagonal
$a / \text{\AA}$	6,5586(7)
$c / \text{\AA}$	3,3434(5)
$V / \text{\AA}^3$	125,69(3)
$Z$	1
$\rho / \text{g/cm}^3$	7,034
Raumgruppe	$P\bar{6}m2$ (Nr. 187)
Röntgenstrahlung / $\text{\AA}$	$\text{Mo}_{K\alpha,1}$ , $\lambda = 0,7093 \text{\AA}$
$R_{\text{exp}}$	0,0139
wR	0,0404
GOF	2,90

**Tabelle 4.17:** Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ .

Atom	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso}$
Mn1	1a	0	0	0	0,74(6)
Co1	3j	0,5346(4)	0,4654(9)	0	0,26(2)
Co2	3k	0,1982(2)	0,8018(2)	1/2	0,26(2)
P1	1c	1/3	2/3	0	0,38(4)
P2	3k	0,8176(3)	0,1824(4)	1/2	0,38(4)



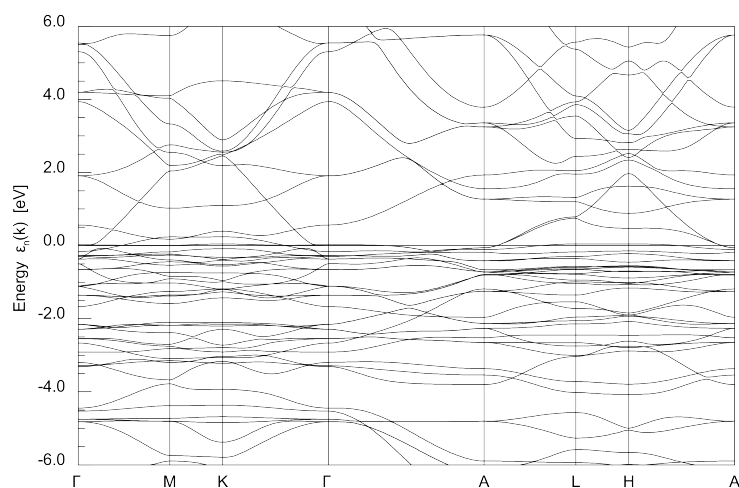
**Abbildung 4.37.** Kristallstruktur von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ . Blick entlang c-Achse.

Die Bindungslängen für  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  und  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  sind - wie aus den ähnlichen Ionenradien zu erwarten - näherungsweise gleich (Tabelle 4.18). Da Mn einen etwas geringeren Ionenradius als Mg aufweist, sind die Bindungen zwischen den Mn-Atomen und den Co- und P-Atomen geringfügig kürzer als zwischen den Mg-Atomen und den Co- und P-Atomen.

**Tabelle 4.18:** Bindungslängen von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  und  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ .

Atom 1	Atom 2	Anzahl	$d_{1,2} / \text{\AA} (\text{MnCo}_6\text{P}_4)$	$d_{1,2} / \text{\AA} (\text{MgCo}_6\text{P}_4[139])$
Mn1/Mg1	P2	6x	2.6740(13)	2.7085(7)
	Co2	6x	2.8122(5)	2.8419(6)
Co1	P1	1x	2.3083(8)	2.3146(8)
	P2	4x	2.3310(8)	2.3337(7)
	Co1	2x	2.5976(10)	2.6006(11)
	Co2	4x	2.6367(7)	2.6481(9)
Co2	P2	2x	2.1781(13)	2.2055(9)
	P1	2x	2.2797(5)	2.2800(7)
	Co1	4x	2.6367(5)	2.6481(6)
	Co2	2x	2.6811(10)	2.6515(11)
P1	Mn1/Mg1	2x	2.8122(6)	2.8419(7)
	Co2	6x	2.2797(5)	2.2800(7)
	Co1	3x	2.3083(6)	2.3140(7)
P2	Co2	2x	2.1781(12)	2.2055(8)
	Co1	4x	2.331(1)	2.3337(7)
	Mn1/Mg1	2x	2.6740(13)	2.7085(7)
	P2	2x	2.9834(21)	2.9430(11)

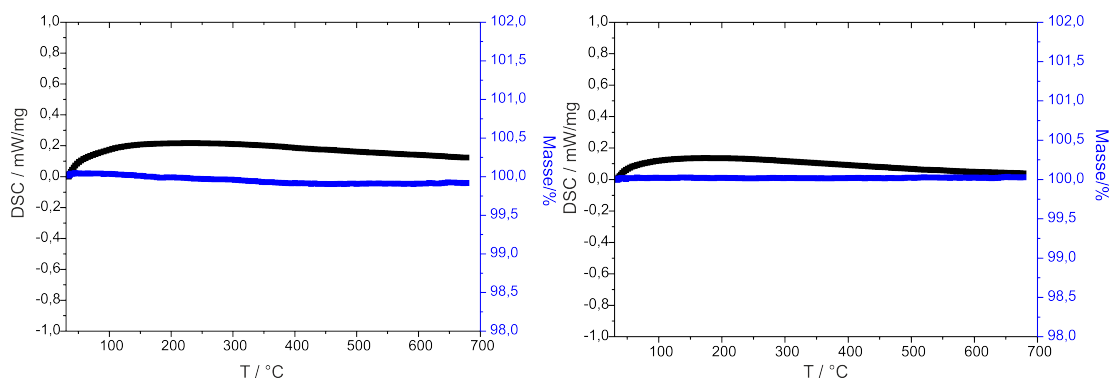
Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen mit der Strukturlösung von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  ergeben einen metallischen Leiter (Abbildung 4.38).



**Abbildung 4.38.** Bandstruktur von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ .

#### 4.2.4.5 Thermoanalyse

$\text{MgCo}_6\text{P}_4$  und  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  wurden mittels DSC/TG von 30 °C bis 700 °C thermoanalytisch untersucht. Beide Verbindungen zeigen keine Veränderungen im gesamten Temperaturbereich (Abbildung 4.39).



**Abbildung 4.39.** DSC/TG-Messungen von  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  (links) und  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  (rechts). Schwarz: DSC-Kurve, Blau: TG-Kurve.

#### 4.2.4.6 Verdichtung

Für die Verdichtung der Proben wurden jeweils ca. 0,5 g der Verbindung fein verrieben und in eine Graphit-Matrize mit einem Innendurchmesser von 10 mm gegeben. Es wurde mit 50 K/h auf 400 °C erwärmt, der Druck auf 30 MPa erhöht und anschließend mit 50 K/h weiter auf 600 °C erwärmt und auf einen Druck von 50 MPa erhöht. Temperatur und Druck wurden dann für einen Zeitraum von einer halben Stunde konstant gehalten, bevor durch Abschalten der Leistung der SPS-Apparatur drucklos abgekühlt wurde. Nach Entfernen aus der SPS-Apparatur wurden die verdichteten Probenkörper sorgfältig mit Schleifpapier mechanisch behandelt, um eventuell vorhandenes Graphit zu entfernen. Die Dichten der Presslinge wurden pyknometrisch bestimmt und sind in Tabelle 4.19 aufgeführt. Werte von  $\geq 93\%$  der theoretischen Dichte wurden ermittelt.

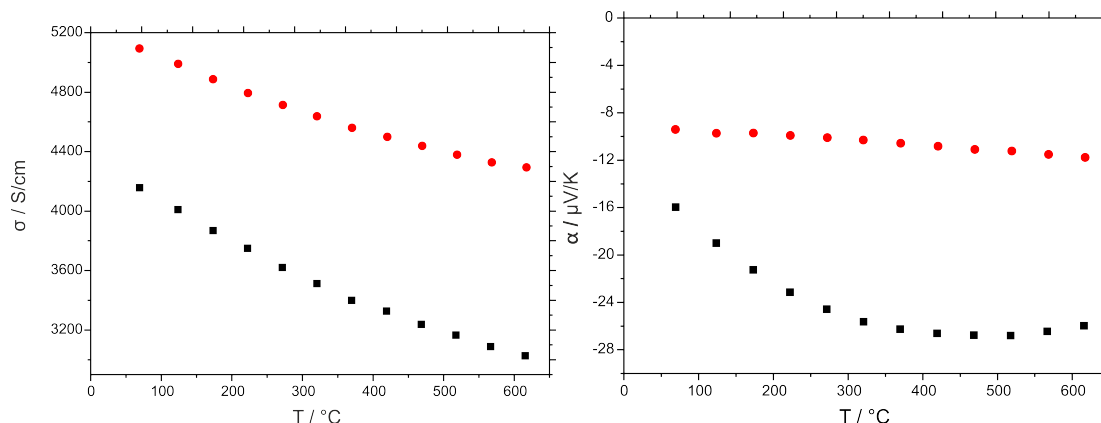
**Tabelle 4.19:** Dichten der kompaktierten Probenkörper für  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  und  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  im Vergleich zur kristallographischen Dichte.

Verbindung	$\rho_{\text{pykn}} / \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{krist}} / \text{g/cm}^3$
$\text{MgCo}_6\text{P}_4$	6,1323	6,52[139]
$\text{MnCo}_6\text{P}_4$	6,5402	7,034

#### 4.2.4.7 Thermoelektrische Eigenschaften

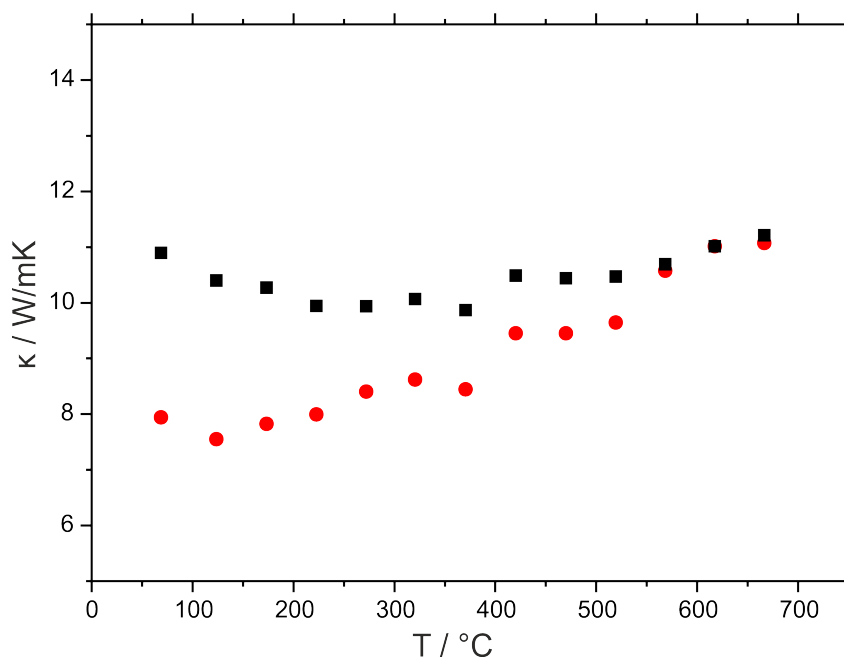
$\text{MgCo}_6\text{P}_4$  und  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  wurden in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 600 °C thermoelektrisch charakterisiert. Wie aufgrund der DFT-Rechnungen vermutet, zeigten beide Verbindungen metallisches Verhalten. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten zeigten eine stetige Verringerung der Leitfähigkeit mit der Temperatur. Wie aus Abbildung 4.40 ersichtlich, besitzt die Verbindung  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit als  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ . Messungen der Seebeck-Koeffizienten ergeben über den gesamten Temperaturbereich negative Werte. Beide Verbindungen sind daher n-Thermoelektrika. Wie aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeiten zu erwarten hat  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  aufgrund der niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit größere Seebeck-Koeffizienten als  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  (Abbildung 4.40). Die Seebeck-Koeffizienten von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  sind fast konstant über den Messbereich.  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  besitzt im Betrag deutlich hö-

here Seebeck-Koeffizienten, die von  $-16 \mu\text{V/K}$  mit steigender Temperatur bis zu einem Wert von  $-26 \mu\text{V/K}$ , negativer werden.



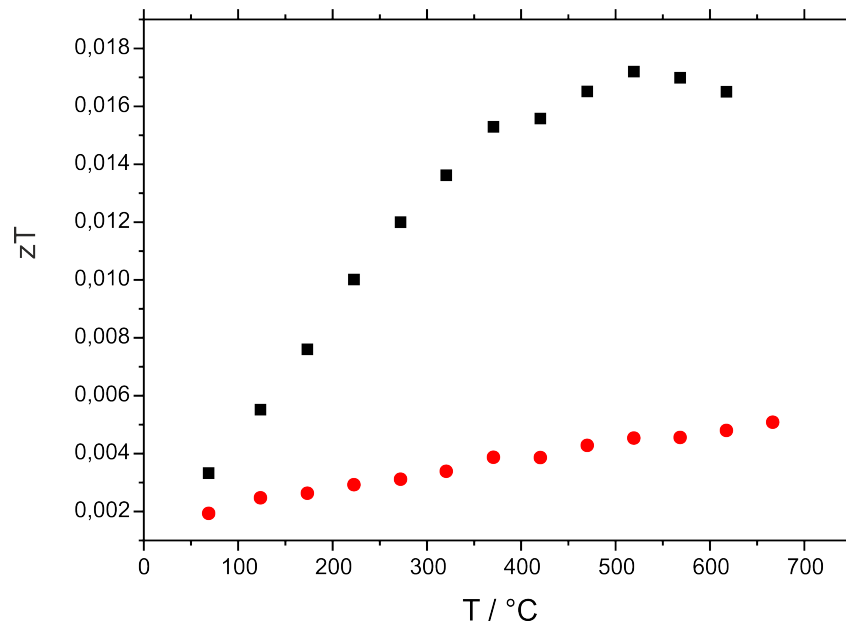
**Abbildung 4.40.** Elektrische Leitfähigkeiten (links) und Seebeck-Koeffizienten (rechts) von  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  (schwarz) und  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  (rot).

Die Wärmeleitfähigkeiten beider Verbindungen, gemessen mit Pyrocera<sup>®</sup> als Referenz für die  $C_p$ -Bestimmung, steigen mit der Temperatur an (Abbildung 4.41). Sie sind mit Werten von 7 bis 11  $\text{W/mK}$  sehr hoch.  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  besitzt über den gesamten Temperaturbereich fast konstante Wärmeleitfähigkeiten zwischen 10 bis 11  $\text{W/mK}$ .



**Abbildung 4.41.** Wärmeleitfähigkeiten von  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  (schwarz) und  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  (rot).

Aufgrund der niedrigen Seebeck-Koeffizienten und der hohen Wärmeleitfähigkeiten resultieren sehr niedrige  $zT$ -Faktoren. Während  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  einen stetig mit der Temperatur ansteigenden  $zT$ -Faktor aufweist, besitzt  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  ein Maximum des  $zT$ -Faktors im mittleren Temperaturbereich bei ca. 500  $^{\circ}\text{C}$ .

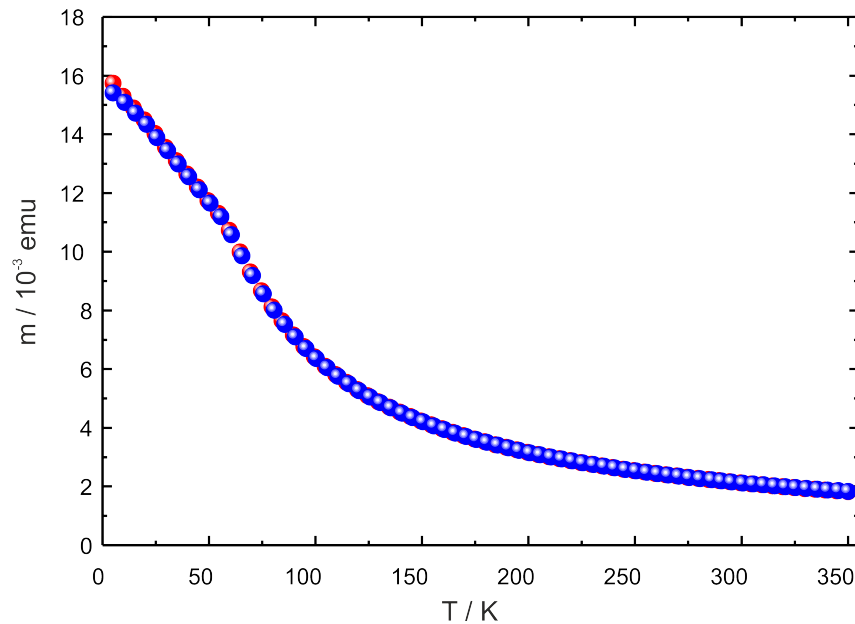


**Abbildung 4.42.** zT-Faktoren von  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  (schwarz) und  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  (rot).

#### 4.2.4.8 Magnetische Eigenschaften

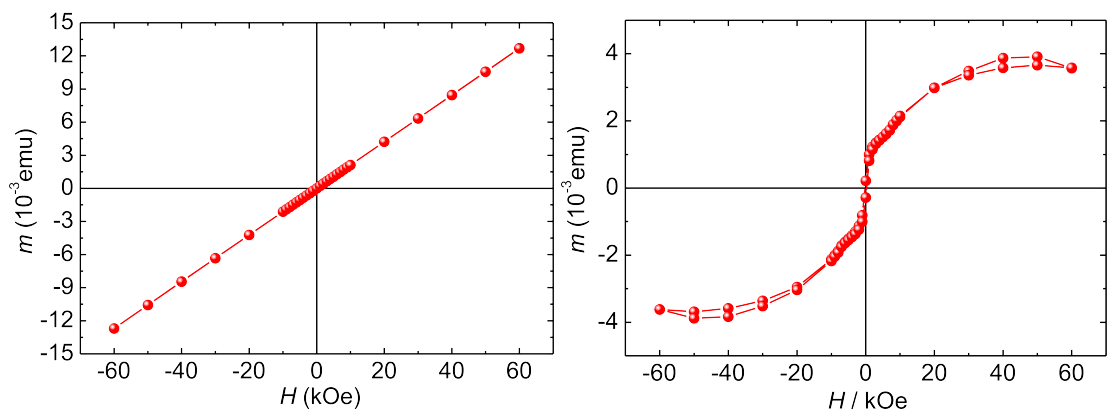
$\text{MnCo}_6\text{P}_4$  ist aufgrund der Elementkombination aus Mangan und Cobalt für magnetische Untersuchungen interessant. Gute ferromagnetische Materialien sollten eine hohe Remanenz und eine hohe Koerzitivfeldstärke aufweisen. Auch eine möglichst hohe Curie-Temperatur,  $T_C$ , ist wichtig für die Anwendung als Permanentmagnete.

Die magnetischen Eigenschaften von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  wurden in einem SQUID-Magnetometer untersucht. Die Messung einer Probe (10,2 mg), Abbildung 4.43, wurde bei einem konstanten magnetischen Feld von 10 kOe und abgeschaltetem Feld durchgeführt. Die Magnetisierungskurven ohne und mit Feld zeigen nur geringe Unterschiede bei niedrigen Temperaturen.  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  ist über einen großen Temperaturbereich demnach paramagnetisch.



**Abbildung 4.43.** Temperaturabhängige Messung bei an(rote Kurve)- und ausgeschaltetem (blaue Kurve) magnetischen Feld.

Die Magnetisierungskurve in Abhängigkeit vom magnetischen Feld bei Raumtemperatur und bei  $-268\text{ °C}$  zeigt keine Remanenz (Abbildung 4.44).  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  ist bei Raumtemperatur paramagnetisch. Bei einer Temperatur von  $-268\text{ °C}$  weist die Magnetisierungskurve eine geringfügige Hysterese auf. Es liegt eine Remanenzkraft von  $0,3\text{ emu}$  vor. Da kleinste Verunreinigungen dieses ferromagnetische Moment verursachen können und diese nicht ausgeschlossen werden können, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  bei sehr tiefen Temperaturen Ordnungsphänomene zeigt.



**Abbildung 4.44.** Magnetisierungskurven von  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  bei Raumtemperatur (links) und bei  $-268\text{ °C}$  (rechts).



---

## 4.2.5 System Mg-Ni-P

---

### 4.2.5.1 Stand der Literatur

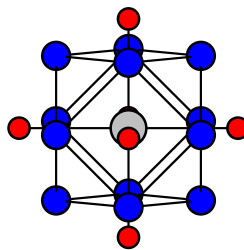
---

Im System Magnesium-Nickel-Phosphor sind die Verbindungen  $\text{MgNi}_2\text{P}$  [148],  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  [141],  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  [149] und  $\text{Mg}_2\text{Ni}_3\text{P}$  [150] beschrieben worden.

$\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  kristallisiert im  $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ -Strukturtyp (Raumgruppe  $P\bar{6}$ , Nr. 174  $a = 9,079(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 3,557(1) \text{ \AA}$ ,  $Z = 1$ ). Dieser wurde für  $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$  bereits beschrieben.

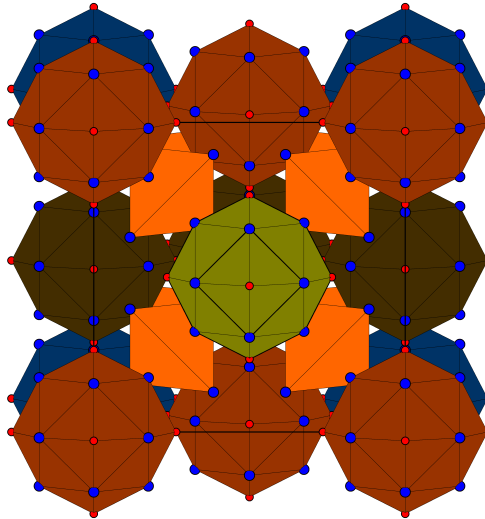
$\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  hat eine Käfigstruktur und ist chemisch sehr stabil, u.a. gegen konzentrierter Salzsäure, und daher für thermoelektrische Anwendungen interessant. Die Verbindung kristallisiert im  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Strukturtyp (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ , Nr. 225,  $a = 11,113 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ), in dem auch viele Boride kristallisieren. Die Struktur lässt sich über zwei Baueinheiten beschreiben.  $\text{Mg}(2)$  und  $\text{Ni}(1)$  bilden leicht verzerrte Sechsringe, die so verknüpft sind, dass sechs  $\text{Ni}(1)$ -Vierringe gebildet werden. Aus zwölf Sechsringen und den gebildeten Vierringen werden Achtzehnflächler gebildet, die die erste Baueinheit bilden.

Die zweite Baueinheit ist ein Kuboktaeder, das in Abbildung 4.45 gezeigt ist. Dieses besteht aus  $\text{Ni}(2)$ -Atomen, in deren Mitte sich  $\text{Mg}(1)$ -Atome befinden. Der  $\text{Mg}(1)$ - $\text{Ni}(2)$ -Abstand im Kuboktaeder ist geringer als im Achtzehnflächler. Oberhalb der Quadrate des Kuboktaeder befinden sich Phosphoratome, die das Zentralatom oktaedrisch koordinieren. Die außerhalb des Kuboktaeders befindlichen Phosphoratome verknüpfen, über vermutlich kovalente Bindungen, den Kuboktaeder mit dem Achtzehnflächler. [149]



**Abbildung 4.45.** Baueinheit in  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ . Grau: Magnesiumatome, blau: Nickelatome, rot: Phosphoratome. [149]

Die Kristallstruktur von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  lässt sich auch als Kombination aus Kuboktaedern und Tetraedern beschreiben.  $\text{MgNi}_4$ -Tetraeder befinden sich in den Tetraederlücken einer kubisch-dichten Anordnung der Kuboktaeder (Abbildung 4.46).

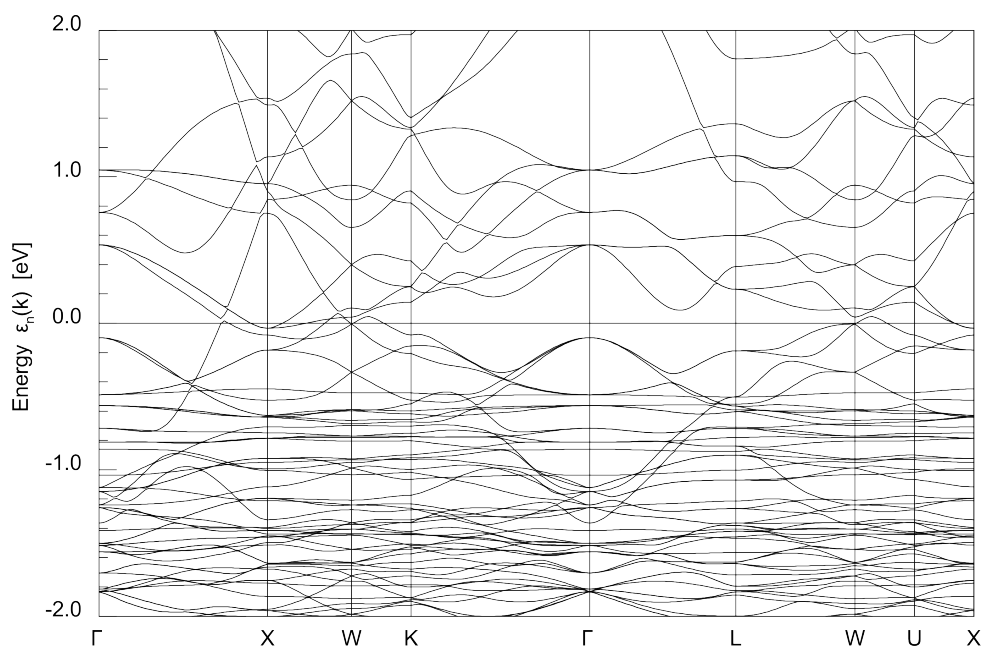


**Abbildung 4.46.** Kristallstruktur von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ . Tetraeder in orange, Kuboktaeder zur besseren Darstellung unterschiedlich eingefärbt. Grau: Magnesiumatome, blau: Nickelatome, rot: Phosphoratome.[149]

In der Literatur wurde bisher nicht über die thermoelektrische Charakterisierung von Verbindungen im System Mg-Ni-P berichtet. Die isotype Verbindung  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Strukturtyp), wurde jedoch bereits früher thermoelektrisch charakterisiert. Der ermittelte zT-Faktor ist gering, aber die Verbindung besitzt mit 1,8 W/mK eine geringe Gitterwärmeleitfähigkeit.[151]

#### 4.2.5.2 Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen

Die DFT-Rechnungen für  $\text{MgNi}_2\text{P}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  und  $\text{Mg}_2\text{Ni}_3\text{P}$  wurden jeweils mit einem Monkhorst-Pack  $12 \times 12 \times 12$   $k$ -Punkt-Raster durchgeführt. Für alle Verbindungen ergab sich metallisches Verhalten. Die Bandstruktur von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  (Abbildung 4.47) zeigt nur eine geringe Überschneidung von Bändern am Fermi-Niveau. Durch Substitution könnte es daher möglich sein, halbleitende Eigenschaften zu erhalten.



**Abbildung 4.47.** Bandstruktur von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$

$\text{MgNi}_2\text{P}$  (ErPd<sub>2</sub>Si-Typ, Raumgruppe *Pnma*, Nr. 62) und  $\text{Mg}_2\text{Ni}_3\text{P}$  (GeRh<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>-Typ, Raumgruppe *R $\bar{3}m$* , Nr. 166) wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Für beide Verbindungen sind aufgrund der DFT-Rechnungen und aufgrund der Kristallstrukturen keine guten thermoelektrischen Eigenschaften zu erwarten. Wegen der Mischbesetzung einer Metallatomlage in  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  wurde für diese Verbindung keine DFT-Rechnung durchgeführt.

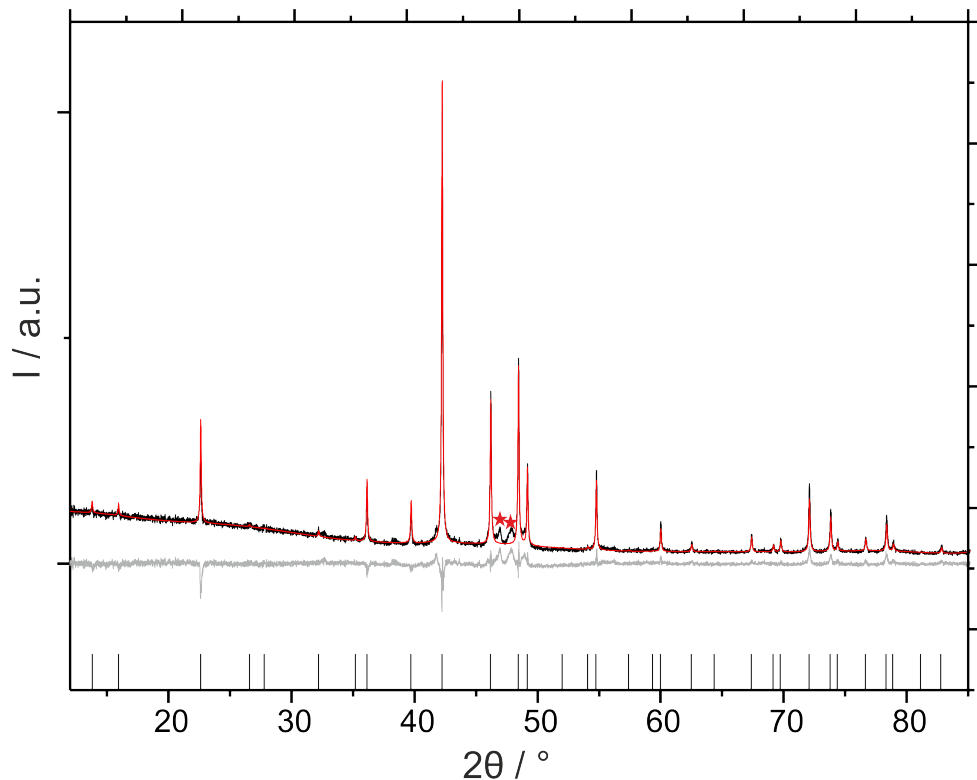
#### 4.2.5.3 Synthesen

Die Synthesen von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  und  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  wurden in Korundtiegeln in evakuierten Quarzglasampullen durchgeführt. Die Präparation erfolgte analog der Synthese der Verbindungen im System Mg/Mn-Cu-P. Magnesium, Nickel und Phosphor wurden für die Synthese von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  im Verhältnis 4:20:6 eingewogen. Ein Überschuss Magnesium wurde eingesetzt, um sich während der Reaktion verflüchtigendes Magnesium zu kompensieren. Die Quarzglasampulle wurde mit 50 °C/h bis 900 °C erhitzt, diese Temperatur wurde 24 Stunden gehalten und die Probe dann mit 100 °C/h auf Raumtemperatur gekühlt. Kürzere, wie in der Literatur beschriebene, Reaktionszeiten von 12 bis 20 Stunden führten nicht zu phasenreinen Proben. Ni<sub>3</sub>P und andere binäre Phosphide wurden als Nebenphasen erhalten. Überschüssiges Magnesium setzte sich als dünner, hellbrauner Niederschlag an den kälteren Stellen der Ampulle ab. Die erhaltenen Pulver waren grau, nicht gegenüber Luft und Feuchtigkeit empfindlich und auch gegenüber Mineralsäuren beständig.

Für  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  wurden die Elemente im Verhältnis 3:11,5:7 eingewogen und wie für  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  verfahren. Die Quarzglasampulle wurde dem gleichen Temperaturprogramm wie  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  unterworfen. Die erhaltenen Pulver waren grau-schwarz und ebenfalls nicht gegenüber Luft und Feuchtigkeit empfindlich.

#### 4.2.5.4 Pulverdiffraktometrische Charakterisierung

$\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  und  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  wurden pulverdiffraktometrisch mit  $\text{Cu}_{K\alpha,1}$ -Strahlung untersucht.  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  konnte zuerst nicht phasenrein erhalten werden. Bei allen Umsetzungen wurde Magnesiumoxid als Nebenphase erhalten. Da  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  gegenüber konzentrierter Salzsäure stabil ist, wurde das nicht phasenreine Produkt zur Aufreinigung mehrere Stunden in konzentrierter Salzsäure bis zum Sieden erhitzt, um die Nebenphase  $\text{MgO}$  zu entfernen. Durch die Aufreinigung wurde eine fast phasenreine Probe erhalten, wie aus dem Pulverdiffraktogramm in Abbildung 4.48 ersichtlich ist. Die Gitterparameter von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  sind in Tabelle 4.20 aufgeführt.

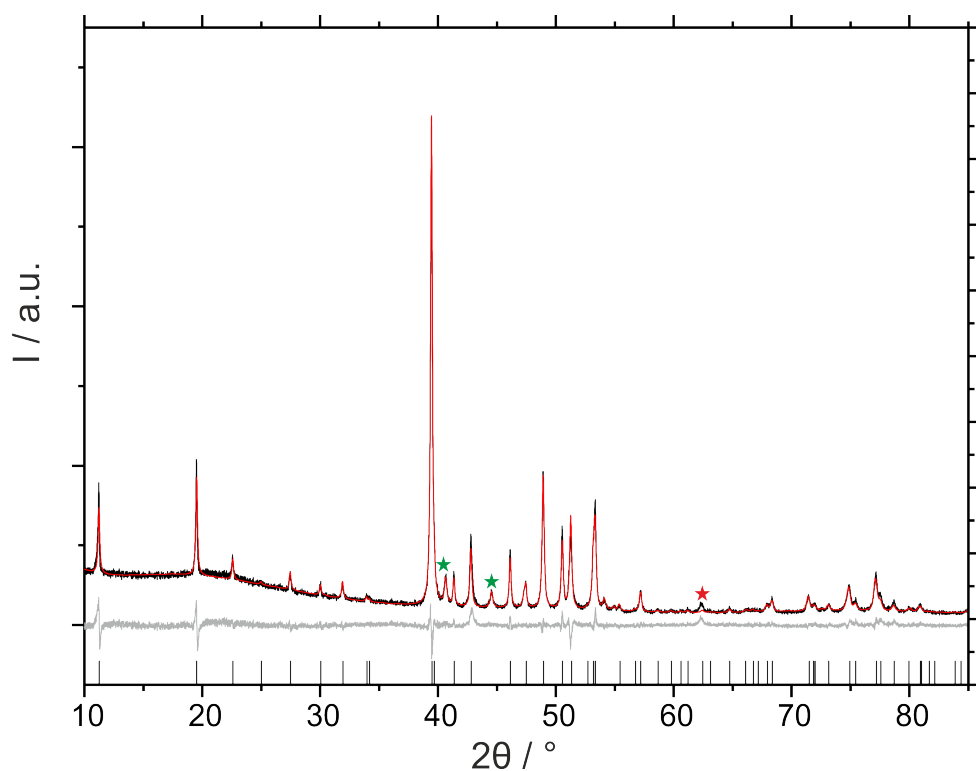


**Abbildung 4.48.** Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ . Nicht identifizierte Nebenphasen mit roten Sternen markiert. Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen sind unten markiert.[149].

**Tabelle 4.20:** Gitterparameter von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ .

Gitterparameter	Diese Arbeit	[149]
$a / \text{\AA}$	11,1057(3)	11,113(3)
$V / \text{\AA}^3$	1369,7(8)	1372,44)

$\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  wurde fast phasenrein, mit nur geringen Anteilen an Nebenphasen, erhalten. Eine Rietveldanpassung des erhaltenen Pulverdiffraktogrammes ist in Abbildung 4.49 gezeigt, die Gitterparameter sind in Tabelle 4.21 aufgeführt.



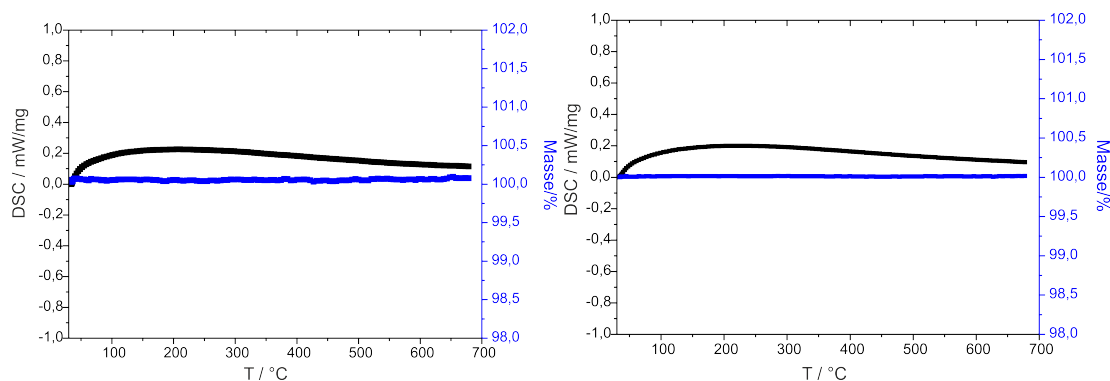
**Abbildung 4.49.** Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ . Nebenphase  $\text{Ni}_2\text{P}$  [152] mit grünen Sternen markiert, unbekannte Nebenphasen mit rotem Stern markiert. Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen sind unten markiert.[141].

**Tabelle 4.21:** Gitterparameter von  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ .

Gitterparameter	Diese Arbeit	[141]
$a / \text{\AA}$	9,0832(2)	9,079(1)
$c / \text{\AA}$	3,5618(8)	3,557(1)

#### 4.2.5.5 Thermoanalyse

$\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  und  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  wurden mittels DSC/TG von 30 °C bis 700 °C thermoanalytisch untersucht. Beide Verbindungen zeigen keine Veränderungen im gesamten Temperaturbereich (Abbildung 4.50).



**Abbildung 4.50.** DSC/TG-Messungen von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  (oben) und  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  (unten).  
Schwarz: DSC-Kurve, Blau: TG-Kurve.

#### 4.2.5.6 Verdichtung

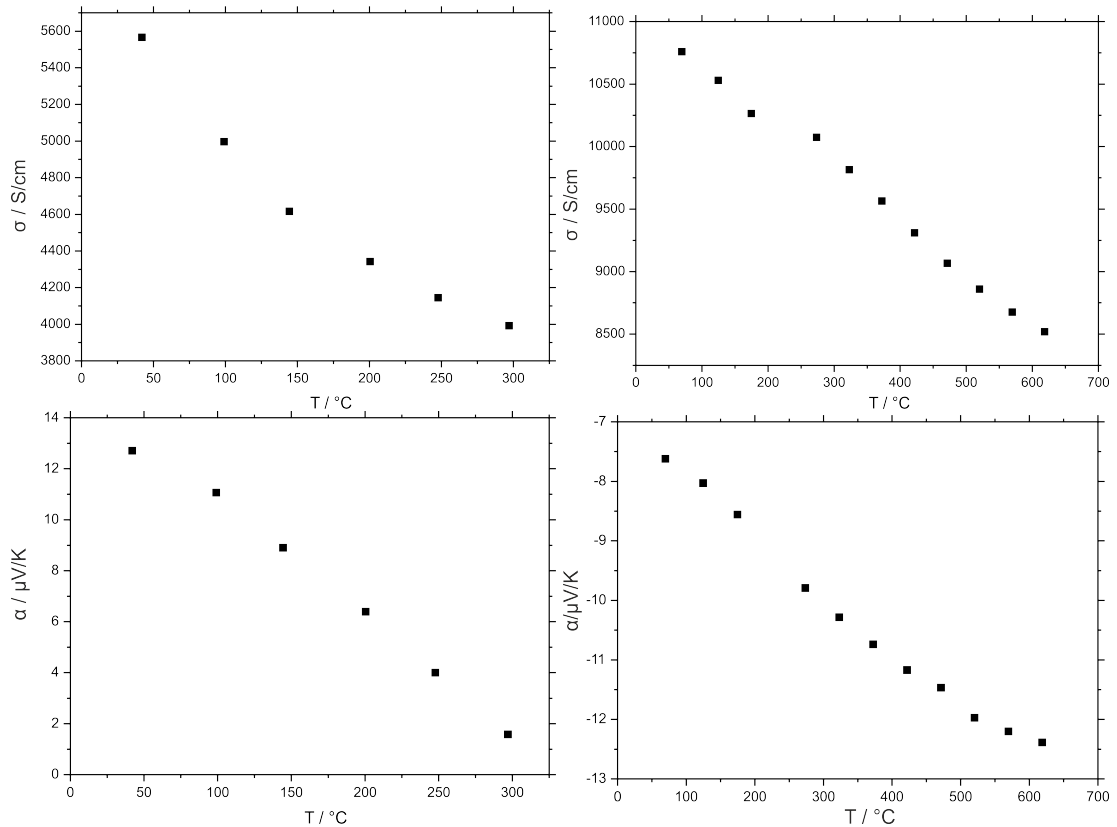
Für die Verdichtung der Proben wurden jeweils ca. 0,5 g der Verbindung fein verrieben und in Graphit-Matrizen mit 10 mm Innendurchmesser gegeben und in die SPS-Anlage eingebaut. Die Temperatur wurde auf 400 °C und der Druck auf 30 MPa erhöht und anschließend mit 50 K/min auf 600 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde der Druck auf 50 MPa erhöht und bei konstanter Temperatur eine Stunde gehalten. Nach Abschalten der Leistung der SPS-Apparatur wurde kein Druck mehr auf den Probenkörper ausgeübt. Die Dichten wurde pyknometrisch bestimmt und ergaben Werte von >95% der theoretischen Dichte. In Tabelle 4.22 sind die ermittelten Dichten im Vergleich zu den kristallographischen Dichten aufgeführt.

**Tabelle 4.22:** Dichten der Probenkörper von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  und  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ .

Verbindung	$\rho_{\text{pykn}} / \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{krist}} / \text{g/cm}^3$
$\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$	6,8723	6,94[149]
$\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$	5,9073	6,23[141]

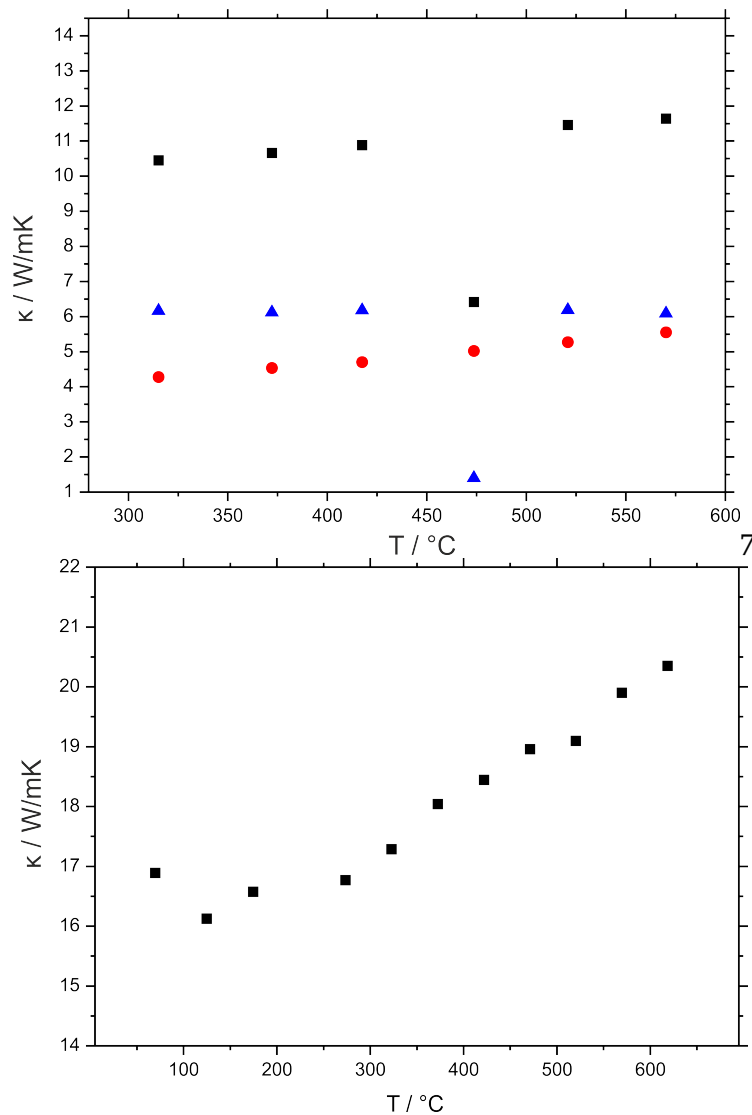
#### 4.2.5.7 Thermoelektrische Eigenschaften

$\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  und  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  wurden in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 300 °C bzw. 600 °C thermoelektrisch charakterisiert. Beide Verbindungen besitzen, wie nach den DFT-Rechnungen zu erwarten, hohe elektrische Leitfähigkeiten mit über 10000 S/cm für  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ . Die Leitfähigkeiten sinken mit steigender Temperatur, beide Verbindungen zeigen damit metallisches Verhalten. Die Messungen der Seebeck-Koeffizienten (Abbildung 4.51) zeigen, entsprechend den hohen elektrischen Leitfähigkeiten, niedrige Seebeck-Koeffizienten.  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  besitzt Seebeck-Koeffizienten, die von niedrigen, positiven Werten mit steigender Temperatur auf 0  $\mu\text{V/K}$  fallen.  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  ist ein n-Thermoelektrikum. Die Seebeck-Koeffizienten sinken mit steigender Temperatur zu negativeren Werten.



**Abbildung 4.51.** Elektrische Leitfähigkeiten von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  (oben links) und  $\text{Mg}_{2.5}\text{Ni}_{11.5}\text{P}_7$  (oben rechts) und Seebeck-Koeffizienten von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  (unten links) und  $\text{Mg}_{2.5}\text{Ni}_{11.5}\text{P}_7$  (unten rechts).

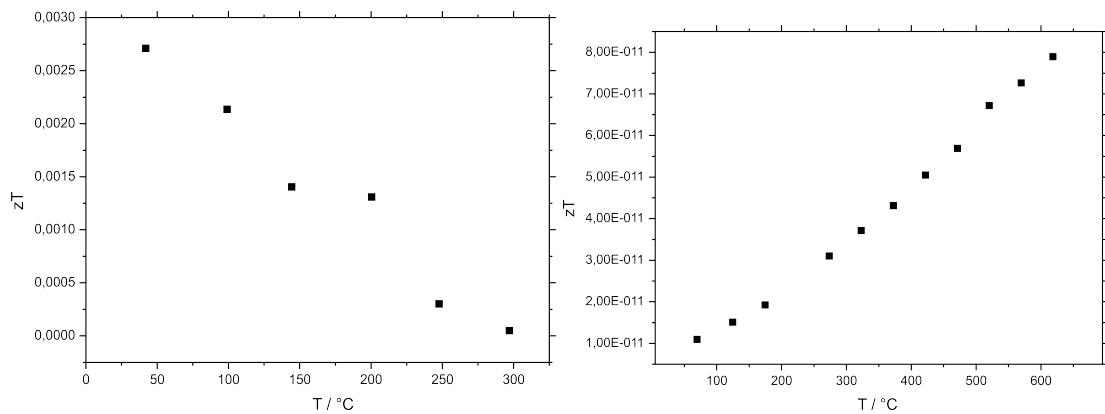
Beide Verbindungen zeigen hohe Wärmeleitfähigkeiten, die mit der Temperatur ansteigen. Mit Werten von über 10 W/mK besitzen  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  und  $\text{Mg}_{2.5}\text{Ni}_{11.5}\text{P}_7$  eine deutlich zu hohe Wärmeleitfähigkeit für thermoelektrische Anwendungen. Da beide Verbindungen metallische Leiter sind, kann man mit dem Gesetz von Wiedemann-Franz die phononischen und elektronische Anteile der Wärmeleitfähigkeit bestimmen. Wie aus Abbildung 4.52 ersichtlich ist, besitzt  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  mit Werten von ca. 6 W/mK eine hohe Gitterwärmeleitfähigkeit. Dies ist höher als bei  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  und ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass Magnesiumverbindungen deutlich leichter sind als Ceratome.



**Abbildung 4.52.** Wärmeleitfähigkeiten von Mg<sub>3</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>6</sub>(oben) und Mg<sub>2,5</sub>Ni<sub>11,5</sub>P<sub>7</sub> (unten). Für Mg<sub>3</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>6</sub> sind zusätzlich der elektronische (blau) und phononische (rot) Anteil eingetragen.

Für beide Verbindungen sind aufgrund der niedrigen Seebeck-Koeffizienten und der hohen Wärmeleitfähigkeiten nur sehr niedrige  $zT$ -Faktoren (Abbildung 4.53) erhalten worden. Würde es durch Substitution gelingen, die Bandstruktur von Mg<sub>3</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>6</sub> so zu verändern, dass eine Bandlücke entsteht, könnten die Verbindungen bessere thermoelektrische Eigenschaften zeigen.





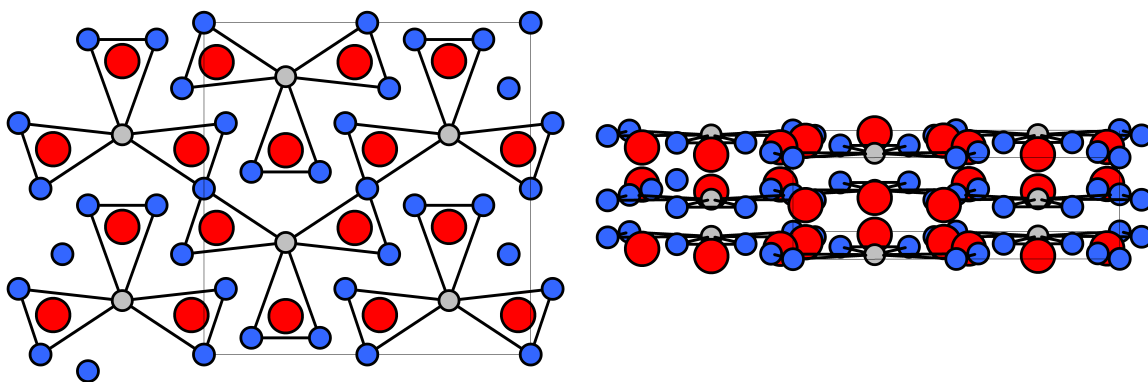
**Abbildung 4.53.** zT-Faktoren von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  (links) und  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  (rechts).

## 4.2.6 System Sr/Ba-Ni-P

### 4.2.6.1 Stand der Literatur

Bisher literaturbekannt im System Strontium-Nickel-Phosphor sind die Phasen  $\text{SrNi}_2\text{P}_2$  [153],  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  [154],  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$  [155] und  $\text{SrNi}_{10}\text{P}_6$  [156].  $\text{SrNi}_2\text{P}_2$  kristallisiert wie viele  $\text{AB}_2\text{X}_2$ -Pnictide ( $A$  = Erdalkalimetall,  $B$  = Übergangsmetall,  $X$  = P, As) im  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Strukturtyp (Raumgruppe *Immm*, Nr. 71). Die Struktur lässt sich als Folge von kantenverknüpften Tetraedern, die sich entlang der  $c$ -Achse mit planaren  $A$ -Metall-Schichten abwechseln, beschreiben. Eine Vielzahl an Pnictiden mit  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur ist bereits thermoelektrisch charakterisiert worden. Es ist bekannt, dass Verbindungen der Elemente der 15. Gruppe in diesem Strukturtyp oft keine vielversprechenden thermoelektrischen Eigenschaften zeigen.[157–159] Sie wurden deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

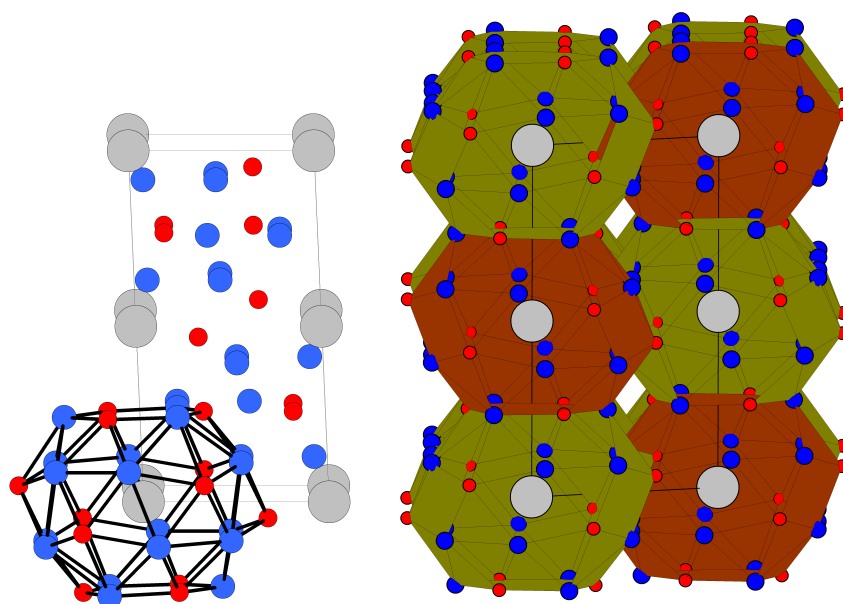
$\text{SrNi}_5\text{P}_3$  ( $\text{LaCo}_5\text{P}_3$ -Strukturtyp, Raumgruppe *Cmcm*, Nr. 63,  $a = 3,618 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,789 \text{ \AA}$  und  $c = 11,597 \text{ \AA}$ ) besitzt wie  $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$  im  $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$  überdachte Prismen als bestimmendes Bauelement. [160] Diese trigonalen Prismen bestehen aus  $\text{PM}_9$ -Einheiten ( $M = \text{Ni, Sr}$ ), deren Rechtecksflächen in der Ebene des Zentralatoms, Phosphor, von drei weiteren Metallatomen überbrückt sind. Die Koordination der Phosphoratome in  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  aus zwei übereinanderliegenden Strontiumatomen sowie vier Nickelatomen. Nickel- und Strontiumatome überbrücken die Rechtecksflächen.[154] Die Kristallstruktur ist in Abbildung 4.54 gezeigt.



**Abbildung 4.54.** Kristallstruktur von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ . Blick entlang  $a$ -Achse (links), Blick entlang  $b$ -Achse (rechts). Grau: Strontiumatome, blau: Nickelatome, rot: Phosphoratome.[154]

$\text{SrNi}_9\text{P}_5$  und  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$  [161] sind Käfigstrukturen, die aus  $\text{Ni}_{18}\text{P}_{12}$ -Käfigen bestehen, in deren Mitten sich Strontium- bzw. Bariumatome befinden. Käfigstrukturen sind, wie zuvor aufgeführt, besonders interessant für thermoelektrische Anwendungen, da sie niedrige Gitterwärmeleitfähigkeiten aufweisen sollten.

Für die isotypen Verbindungen  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$  (Raumgruppe  $P6_3mmc$ , Nr. 194,  $a = 6,529 \text{ \AA}$  und  $c = 10,732 \text{ \AA}$ ) und  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$  ( $a = 6,534 \text{ \AA}$  und  $c = 10,847 \text{ \AA}$ ) sind die  $\text{Ni}_{18}\text{P}_{12}$ -Käfige die strukturbestimmenden Einheiten. Über  $\text{Ni}_3\text{P}_3$ -Sechsecke als Basisflächen sind die Käfige miteinander verknüpft. Die Käfige sind in Richtung der Basisflächen gestauchte kugelförmige Polyeder, in deren Mitte sich jeweils ein Strontiumatom bzw. Bariumatom befindet. Die Kristallstruktur von  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$  ist in Abbildung 4.55 dargestellt.

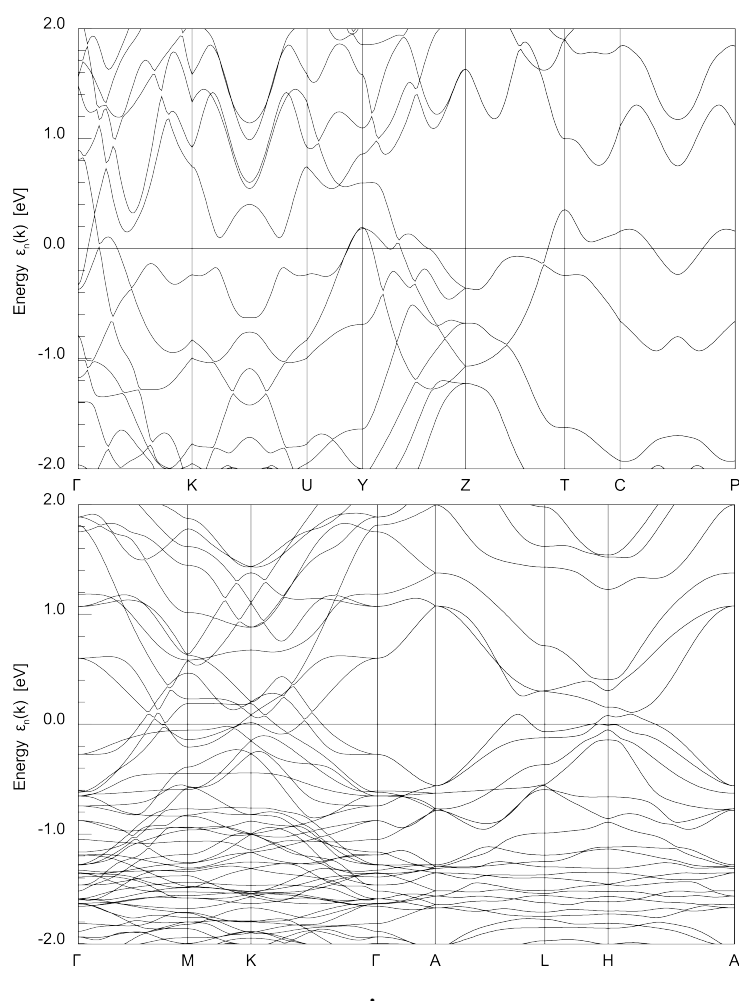


**Abbildung 4.55.** Kristallstruktur von  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ . [155] Links: Elementarzelle mit  $\text{Ni}_{18}\text{P}_{12}$ -Käfig. Rechts: Verknüpfte Polyeder. Polyeder zur besseren Unterscheidung in unterschiedlichen Farben. Blick entlang  $a$ -Achse. Grau: Strontiumatome, blau: Nickelatome, rot: Phosphoratome.[155]

Bisher wurden  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ ,  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$  und  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$  nicht thermoelektrisch charakterisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, durch Substitution von Strontium mit Barium die Gitterwärmeleitfähigkeit ausgehend von  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$  zu senken und so den zT-Faktor zu verbessern. Dieses System erschien vielversprechend, weil die Sr-Verbindung wie oben beschrieben eine Käfigstruktur zeigt und weil die Ba-Verbindung isotyp zu ihr ist. Üblicherweise reduzieren schwere Atome die Gitterwärmeleitfähigkeit.

#### 4.2.6.2 Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen

Berechnungen der Bandstruktur wurden für die Phasen  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  und  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$  (Abbildung 4.56) durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten mit einem Monkhorst-Pack  $8 \times 8 \times 8$   $k$ -Punkt-Raster. Alle Verbindungen sind den Berechnungen zufolge metallische Leiter.



**Abbildung 4.56.** Bandstruktur von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  (oben) und  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$  (unten)

#### 4.2.6.3 Synthesen

Die Synthesen der Verbindung  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  und der Verbindungen der Mischkristallreihe  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$  wurden in Korundtieglern in Quarzglasampullen durchgeführt. Da die Erdalkalimetalle Strontium und Barium und die Zwischenprodukte luftempfindlich sind, wurden die

Arbeiten zur Präparation im Handschuhkasten durchgeführt.

$\text{SrNi}_5\text{P}_3$  wurde von PROBST und MEWIS in Quarzglasstieglern unter Argonatmosphäre synthetisiert.[154] Diese wurden zweimal 15 Stunden bei 900 °C thermisch behandelt. Da im Rahmen dieser Arbeit während der Temperaturbehandlung aufgrund von Überdruck Quarzglasampullen zerbrochen sind, wurden evakuierte Quarzglasampullen verwendet.

Für die Synthese von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  wurden die Elemente Strontium, Nickel und Phosphor im Verhältnis 1,1:5:3 abgewogen und in einen Korundtiegel überführt. Ein geringer Überschuss Strontium und Barium wurde eingesetzt, um sich während der Reaktion verflüchtigendes Erdalkalimetall zu kompensieren. Bei einer Temperatur von 900 °C (zweimal 15 Stunden) wurden binäre Nickelphosphide erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Dauer und die maximale Temperatur der Temperaturbehandlung variiert (800 °C, 900 °C und 1000 °C, 12, 24 oder 48 Stunden). Phasenreine Präparate wurden erhalten, in dem mit 50 °C/h auf 1000 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 24 Stunden gehalten wurde. Nach der Temperaturbehandlung wurde die Ampulle im Handschuhkasten geöffnet und das erhaltene graue Pulver sorgfältig fein verrieben. Die Präparate wurden dann in einen anderen Korundtiegel gegeben und eine erneute Temperaturbehandlung durchgeführt. Mit 50 °C/h wurde auf 900 °C erhitzt, diese Temperatur 24 Stunden gehalten und mit einer Abkühlrate von 100 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene, graue Pulver ist gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil.

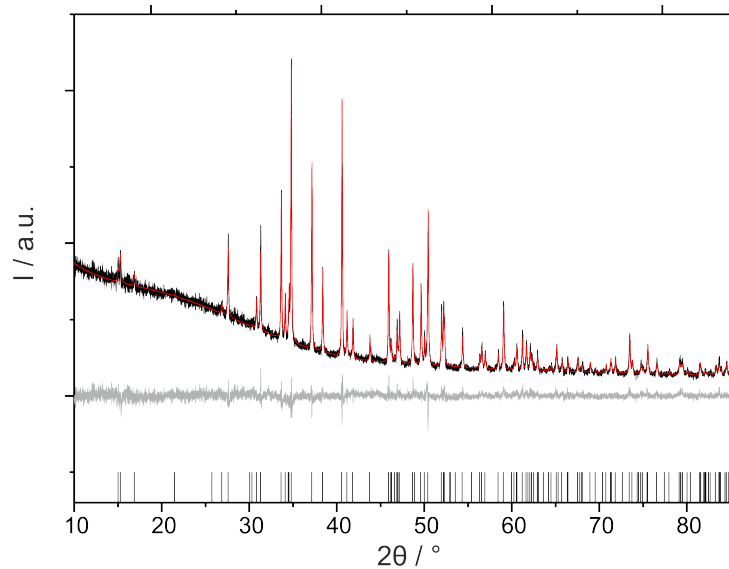
Die Synthese der Mischkristallreihe  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$  wurde analog der Synthese von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  durchgeführt. Es wurde von der in der Literatur beschriebenen Synthese (Quarzglasampullen unter Argonatmosphäre, 1100 °C) abgewichen.[155] Es wurde eine Mischkristallreihe mit  $x = 0$ ; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 und 1 synthetisiert. Die Elemente Strontium/Barium, Nickel und Phosphor wurden im Verhältnis 1,15:9:5 eingewogen und wie  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  thermisch behandelt. Die Präparate wurden dann im Handschuhkasten fein verrieben und in eine Quarzglasampulle überführt. Abweichend von der Synthese von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  und der in der Literatur beschriebenen Synthese wurde für das zweite Temperaturprogramm mit 50 °C/h auf 1000 °C erhitzt, die Temperatur 24 Stunden gehalten und mit 100 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Produkte werden als grau-schwarze Pulver erhalten und erwiesen sich als weder luft- noch als feuchtigkeitsempfindlich. Die Einwaagen der Elemente für die Synthesen sind in Tabelle 4.23 aufgeführt.

**Tabelle 4.23:** Einwaagen für die Synthesen im System Sr-Ba-Ni-P.

Zielverbindung	m Sr / g	m Ba / g	m Ni / g	m P / g
$\text{SrNi}_5\text{P}_3$	0,2136	0	0,5971	0,1850
$\text{SrNi}_9\text{P}_5$	0,1234	0	0,6776	0,1992
$\text{Sr}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{Ni}_9\text{P}_5$	0,1226	0,0088	0,6726	0,1962
$\text{Sr}_{0,90}\text{Ba}_{0,10}\text{Ni}_9\text{P}_5$	0,1164	0,0179	0,6699	0,1968
$\text{Sr}_{0,80}\text{Ba}_{0,20}\text{Ni}_9\text{P}_5$	0,1050	0,0338	0,6653	0,1950
$\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$	0,0707	0,0850	0,6538	0,1919
$\text{BaNi}_9\text{P}_5$	0	0,1877	0,6286	0,1845

#### 4.2.6.4 Pulverdiffraktometrische Untersuchung

Alle Proben wurden pulverdiffraktometrisch mit  $\text{Cu}_{K\alpha,1}$ -Strahlung untersucht.  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  wurde als phasenreine Probe erhalten, wie aus der Rietveldanpassung in Abbildung 4.57 ersichtlich.



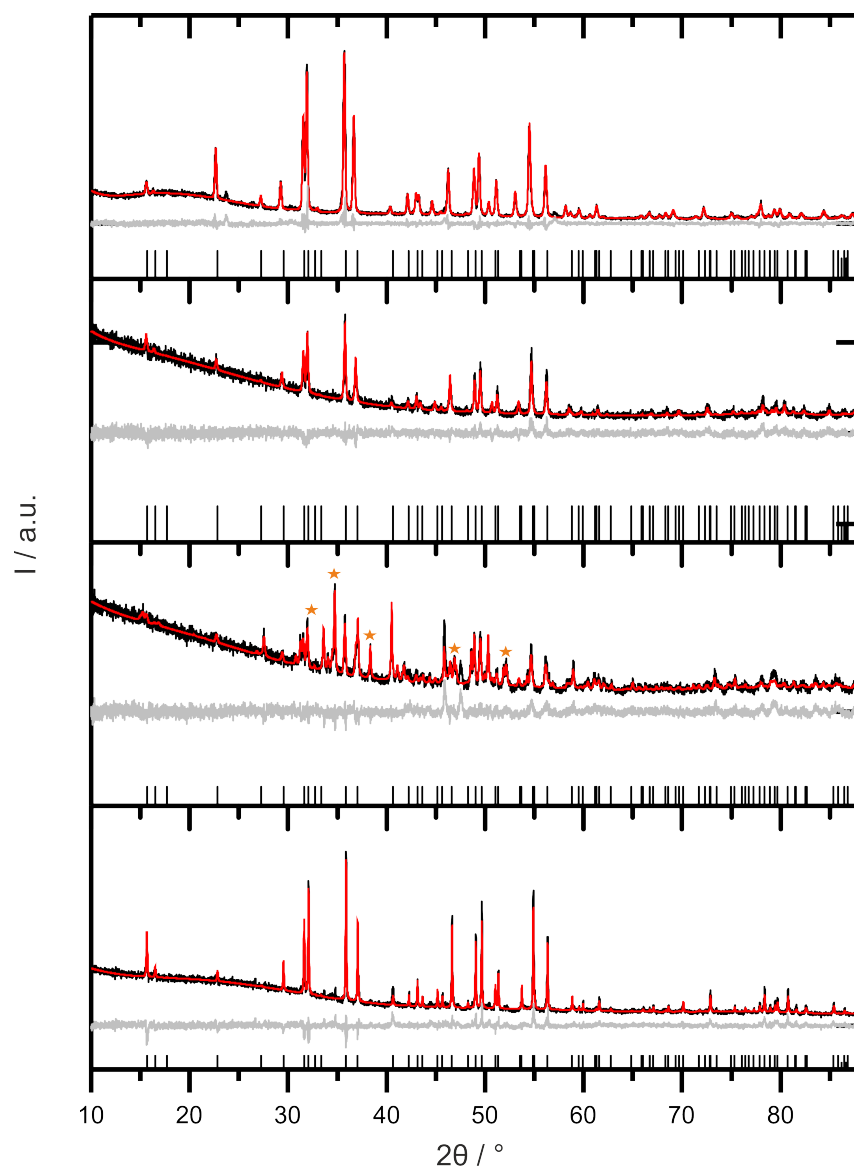
**Abbildung 4.57.** Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ . Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen sind unten markiert.[121][154].

Die verfeinerten Gitterparameter sind im Vergleich zu den Literaturwerten in Tabelle 4.24 aufgeführt.

**Tabelle 4.24:** Gitterparameter von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ .

Gitterparameter	Diese Arbeit	[154]
$a / \text{\AA}$	3,6260(4)	3,618(1)
$b / \text{\AA}$	11,8099(2)	11,789(2)
$c / \text{\AA}$	11,6134(2)	11,597(2)
$V / \text{\AA}^3$	497,3(2)	494,64

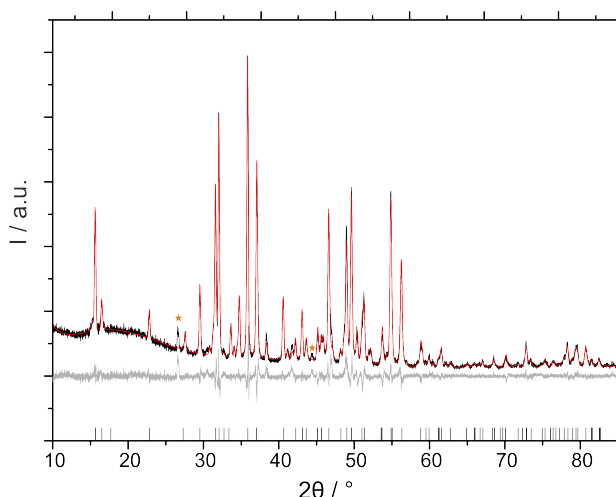
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$  konnte nicht für alle gewünschten Zusammensetzungen phasenrein erhalten werden. Die Randphasen  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$  und  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$  sowie  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$  konnten annähernd phasenrein synthetisiert werden, wie aus Abbildung 4.58 ersichtlich ist. Die weiteren Ansätze mit  $x = 0,05, 0,1, 0,2$  lieferten nur Phasengemische. Die Umsetzung von  $\text{Sr}_{0,90}\text{Ba}_{0,10}\text{Ni}_9\text{P}_5$  ergab nur  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ , der Ansatz von  $\text{Sr}_{0,80}\text{Ba}_{0,20}\text{Ni}_9\text{P}_5$  lieferte ein Gemisch aus  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  und  $\text{SrNi}_{10}\text{P}_6$  (Abbildung 4.59, Gitterparameter in Tabelle 4.26). Als Nebenphasen wurden binäre Phosphide wie  $\text{Ni}_3\text{P}$  oder  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  und  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  identifiziert. Die mittels Rietveldanpassung verfeinerten Gitterparameter sind in Tabelle 4.25 aufgeführt.



**Abbildung 4.58.** Rietveldanpassungen der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ . Von unten  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ ,  $\text{Sr}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{Ni}_9\text{P}_5$ ,  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$  und  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ . Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen der jeweiligen Verbindung sind unten markiert. [155][161] Reflexe von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  sind mit orangenen Sternen markiert. [154].

**Tabelle 4.25:** Gitterparameter und Volumina von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$  im Vergleich zur Literatur.

Verbindung	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
$\text{SrNi}_9\text{P}_5$ [155]	6,529(1)	10,732	396,19
$\text{SrNi}_9\text{P}_5$	6,5426(5)	10,7428(2)	398,24(8)
$\text{Sr}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{Ni}_9\text{P}_5$	6,5410(6)	10,7472(2)	398,2(1)
$\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$	6,5436(2)	10,8019(3)	400,6(2)
$\text{BaNi}_9\text{P}_5$	6,5468(7)	10,8619(2)	403,1(2)
$\text{BaNi}_9\text{P}_5$ [161]	6,5359(9)	10,854(3)	401,54



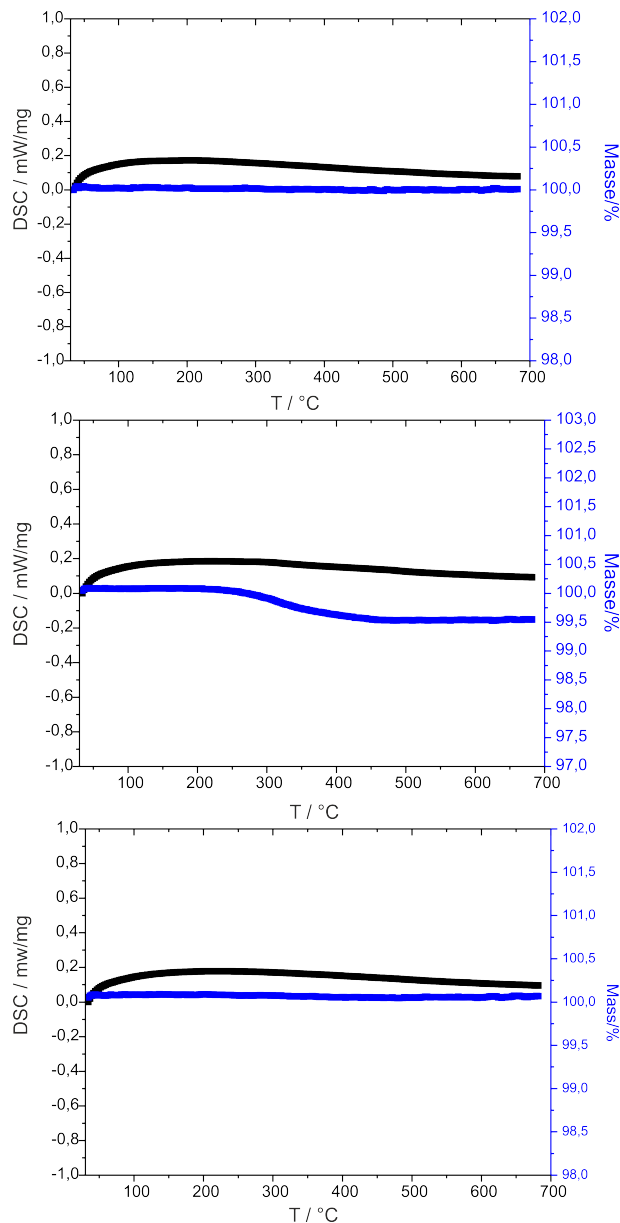
**Abbildung 4.59.** Rietveldanpassungen der Pulverdiffraktogramme des Produkts der Umsetzung von  $\text{Sr}_{0,80}\text{Ba}_{0,20}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , die nur ein Phasengemisch aus  $\text{SrNi}_{10}\text{P}_6$  und  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  ergab. Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von  $\text{SrNi}_{10}\text{P}_6$  sind unten markiert. [156] Reflexe von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  sind mit orangenen Sternen markiert.[154] Erhöhter Untergrund aufgrund der verwendeten Lindemann-Kapillaren.

**Tabelle 4.26:** Gitterparameter von  $\text{SrNi}_{10}\text{P}_6$ .

Gitterparameter	Diese Arbeit	[154]
$a / \text{\AA}$	16,0082(6)	15,993(1)
$b / \text{\AA}$	6,4831(2)	6,473(1)
$c / \text{\AA}$	8,7454(3)	8,735(1)
$V / \text{\AA}^3$	907,6(3)	904,27

#### 4.2.6.5 Thermoanalyse

$\text{SrNi}_9\text{P}_5$ ,  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$  und  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$  wurden mittels DSC/TG von 30 °C bis 700 °C thermodynamisch untersucht. Alle Verbindungen zeigen keine Veränderungen im gesamten Temperaturbereich (Abbildung 4.60).



**Abbildung 4.60.** DSC/TG-Messungen von SrNi<sub>9</sub>P<sub>5</sub> (oben), Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Ni<sub>9</sub>P<sub>5</sub> (Mitte) und BaNi<sub>9</sub>P<sub>5</sub> (unten). Schwarz: DSC-Kurve, Blau: TG-Kurve.

#### 4.2.6.6 Verdichtung

Die Verdichtung wurde mittels SPS durchgeführt. Die Pulver (ca. 0,7 g) wurde fein verrieben und in eine Graphit-Matrize mit einem Innendurchmesser von 10 mm gegeben. Mit einer Heizrate von ca. 50 °C/h wurde bis 400 °C erwärmt, dann der Druck auf 30 MPa erhöht. Die Erwärmung bis 600 °C wurde ebenfalls mit ca. 50 °C/min durchgeführt. Der Druck wurde dann auf 50 MPa erhöht und Temperatur und Druck wurden ca. eine halbe Stunde gehalten, bevor ohne Druck abgekühlt wurde. Die Probenkörper wurden dann wie für Mg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>CuP beschrieben aus der Graphit-Matrize entfernt und sorgfältig mit Schleifpapier mechanisch behandelt, um eventuell vorhandenes Graphit zu entfernen. Pyknometrisch wurden anschließend die Dichten der Presslinge ermittelt. Es ergaben sich Werte von >95% der kristallographischen Dichte. Die

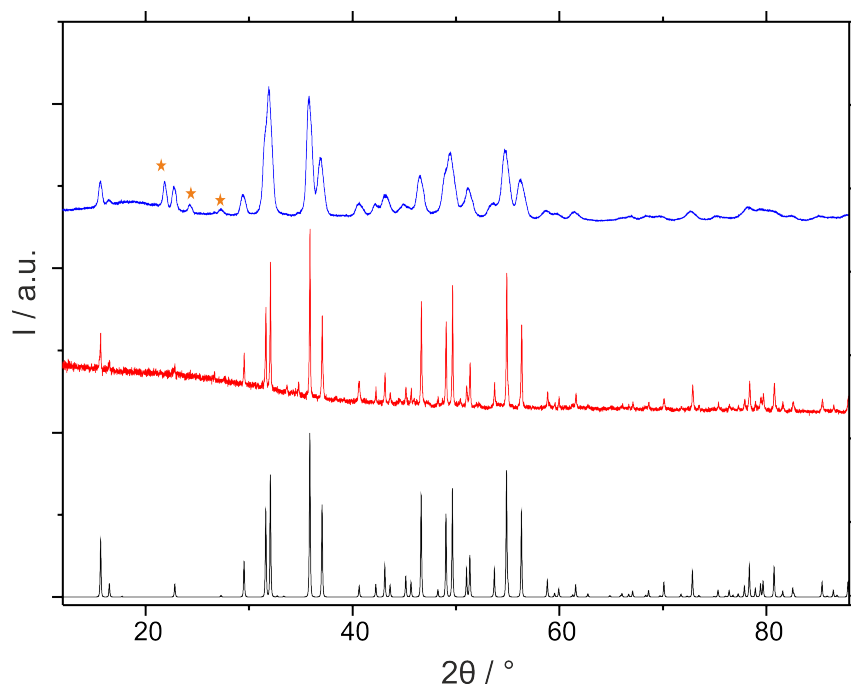


gemessenen Dichten sind in Tabelle 4.27 im Vergleich zu den kristallographischen Dichten aus der Literatur aufgeführt.

**Tabelle 4.27:** Ermittelte Dichten der kompaktierten Probenkörper der Verbindungen  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ ,  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$  und  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ .

Verbindung	$\rho_{\text{pykn}} / \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{krist}} / \text{g/cm}^3$
$\text{SrNi}_5\text{P}_3$	6,2596	6,37 [154]
$\text{SrNi}_9\text{P}_5$	6,2206	6,46 [155]
$\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$	6,5250	
$\text{BaNi}_9\text{P}_5$	6,5251	6,80 [161]

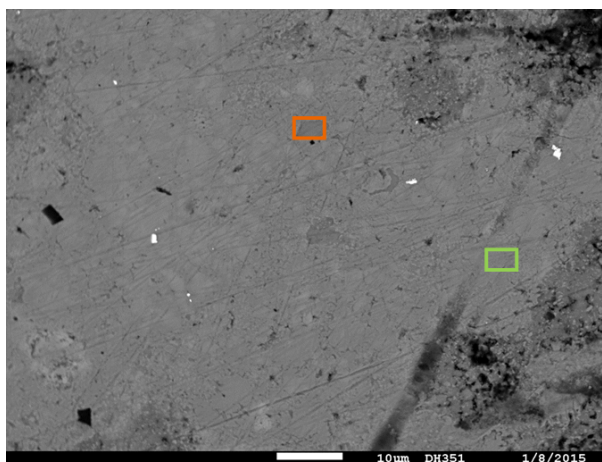
Die verdichteten Probenkörper wurden mittels Röntgenbeugung in Reflexion untersucht. Wie aus den Diffraktogrammen (Abbildung 4.61) für die Verbindung  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$  ersichtlich, sind nach der Verdichtung Reflexe zu erkennen, die auf die Bildung von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  während des Verdichtungsprozesses zurückzuführen sind.



**Abbildung 4.61.** Diffraktogramme von  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$  nach Synthese (rot, Transmission) und nach der Verdichtung (blau, Reflexion), darunter simuliertes Diffraktogramm (schwarz).[155] Reflexe von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  sind mit orangenen Sternen markiert.[154]

#### 4.2.6.7 Energiedispersive Spektroskopie

Energiedispersive Röntgenspektroskopie wurde durchgeführt, um die Elementverteilungen und Zusammensetzungen der Proben zu ermitteln (Abbildung 4.62). Die Ermittlung der Anteile von Strontium und Barium in der Zielverbindung  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$  ergab 49% Strontium und 51% Barium, gemessen an zwei Punkten sowie gemittelt über einen größeren Bereich (Tabelle 4.28). Dies entspricht sehr gut der angestrebten Zusammensetzung.



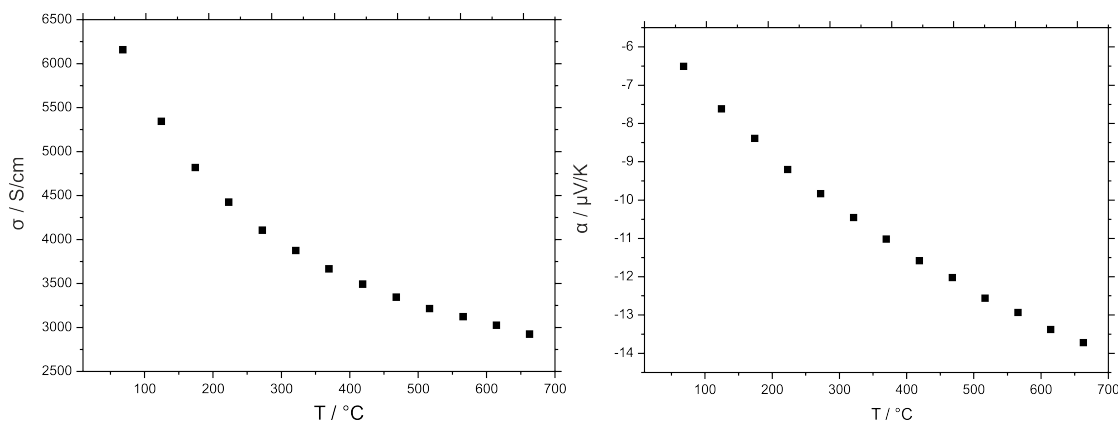
**Abbildung 4.62.** REM-Bild von  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ . Mittels EDS untersuchte Bereiche orange und grün markiert.

**Tabelle 4.28:** Mittels EDS erhaltene Anteil an Sr und Ba in  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ .

Untersuchter Bereich	Anteil Sr / Atom%	Anteil Ba / Atom%
Orangener Bereich	0,53(3)	0,47(4)
Grüner Bereich	0,49(4)	0,51(4)
Gesamter Bereich	0,49(4)	0,51(3)

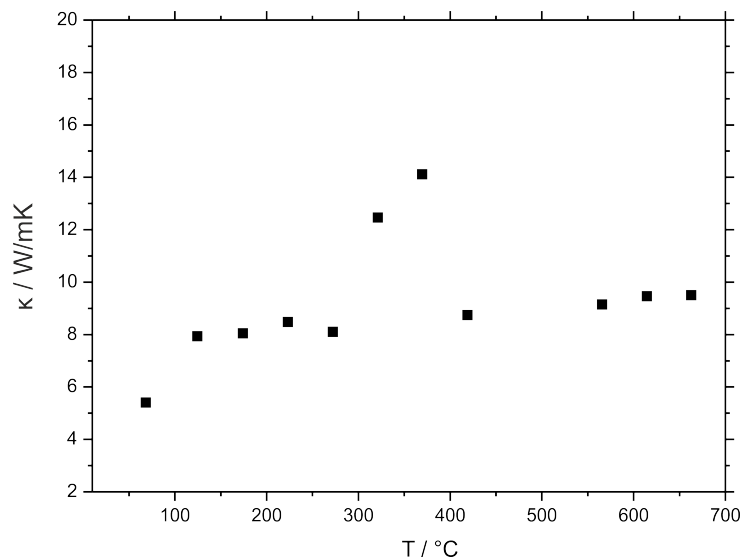
#### 4.2.6.8 Thermoelektrische Eigenschaften

Die thermoelektrische Charakterisierung der Verbindungen  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ ,  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ ,  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$  und  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$  wurde von 50 °C bis 650 °C durchgeführt. Die weiteren synthetisierten Verbindungen wurde nicht charakterisiert, da sie nicht phasenrein erhalten wurden. Die Messungen von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  (Abbildung 4.63) zeigen eine metallische Verbindung, mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten, die mit der Temperatur sinken.  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  besitzt negative Seebeck-Koeffizienten und ist damit ein n-Leiter. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeiten sind die Beträge der Seebeck-Koeffizienten niedrig.



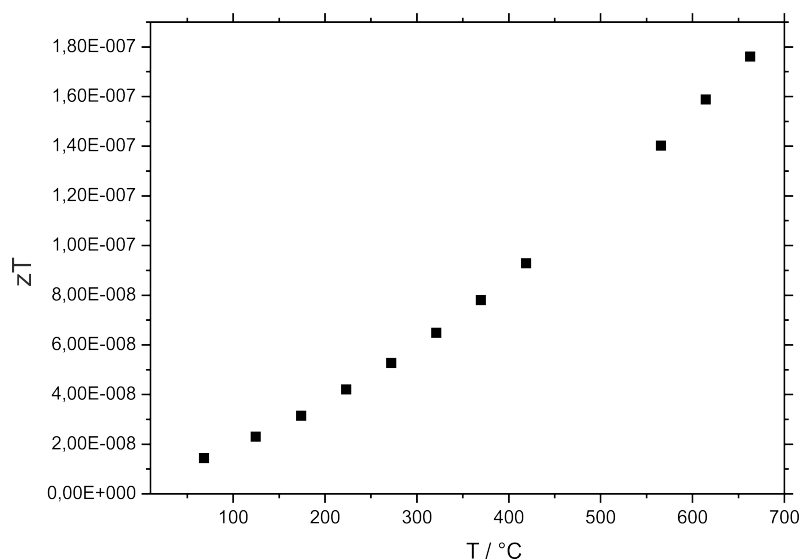
**Abbildung 4.63.** Elektrische Leitfähigkeiten (links) und Seebeck-Koeffizienten (rechts) von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ .

Wie erwartet weist  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  hohe Wärmeleitfähigkeiten auf, die mittels Laserflash-Methode bestimmt wurden. Als Referenzmaterial wurde Pyroceram verwendet. Die Verbindung zeigt mit der Temperatur steigende Werte von bis zu 10 W/mK, wie aus Abbildung 4.64 ersichtlich. Die Messwerte bei 300 °C und 350 °C sind Messfehler.



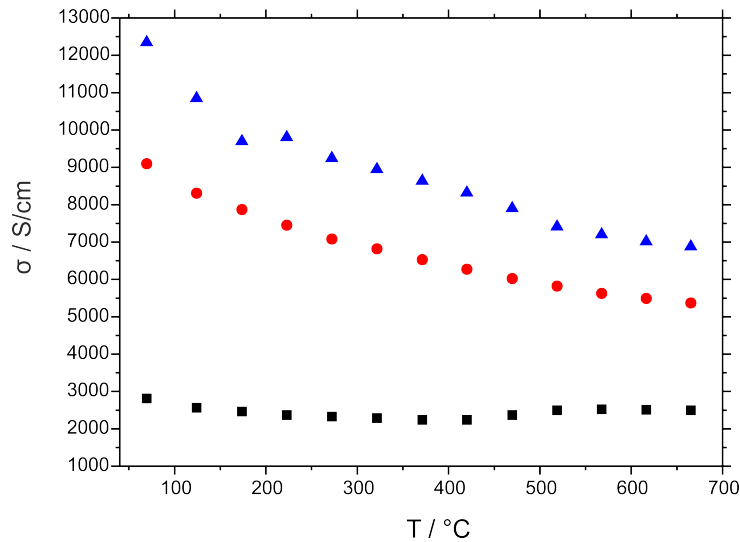
**Abbildung 4.64.** Wärmeleitfähigkeiten von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ .

Aus dem niedrigen Seebeck-Koeffizienten und der hohen Wärmeleitfähigkeit resultiert für  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$  ein sehr niedriger zT-Faktor, der mit der Temperatur steigt (Abbildung 4.65).



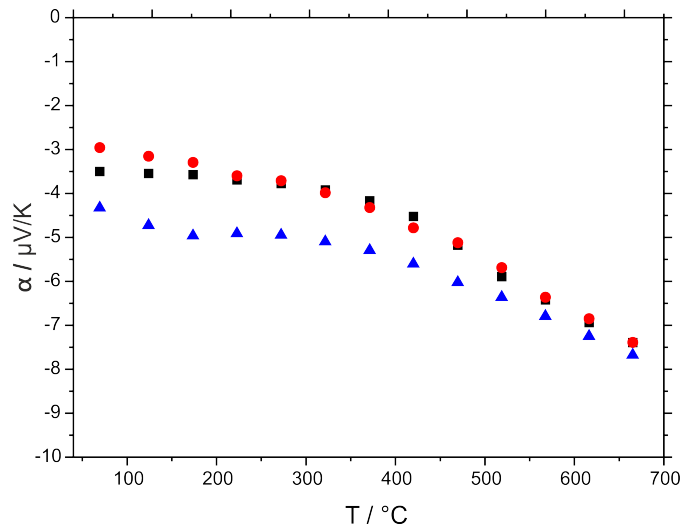
**Abbildung 4.65.** zT-Werte von  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ .

Auch  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ ,  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$  und  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$  sind, wie durch DFT-Rechnungen vorhergesagt, metallische Leiter. Die elektrische Leitfähigkeiten steigen mit steigendem Anteil an Barium (Abbildung 4.66). Bei 50 °C beträgt die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$  etwa 12000 S/cm. Dies ist etwa viermal so hoch wie die von  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ .



**Abbildung 4.66.** Elektrischen Leitfähigkeiten von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ . Schwarz:  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ , rot:  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , blau:  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ .

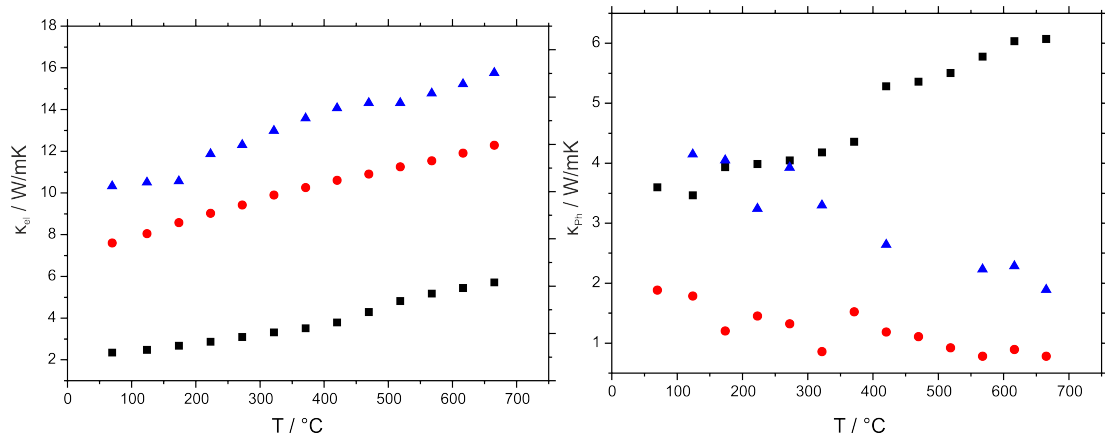
Die Seebeck-Koeffizienten sind, wie bei  $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ , für alle drei Verbindungen über den gesamten Temperaturbereich negativ und sinken mit steigender Temperatur (Abbildung 4.67). Im Temperaturbereich von 350 °C bis 400 °C ist eine Veränderung der Steigung aller Seebeck-Koeffizienten zu erkennen. Alle Seebeck-Koeffizienten sind mit Werten zwischen -3 bis -8  $\mu\text{V}/\text{K}$  niedrig.



**Abbildung 4.67.** Seebeck-Koeffizienten von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ . Schwarz:  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ , rot:  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , blau:  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ .

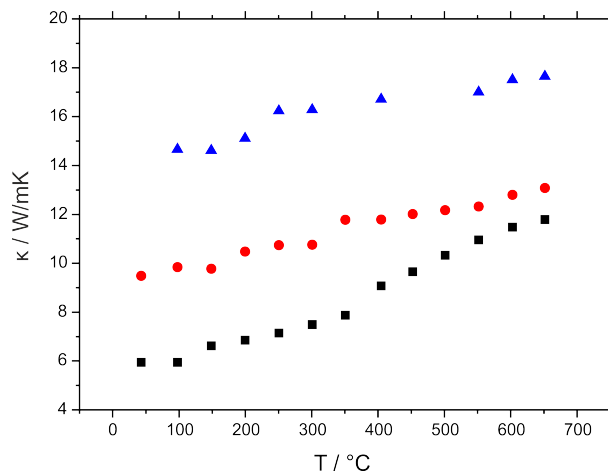
Die Berechnung des elektronischen Anteils der Wärmeleitfähigkeiten nach Wiedemann-Franz unter Annahme einer Lorentz-Zahl von  $2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega / \text{K}^2$  [162] ergibt die in Abbildung 4.68 dargestellten Werte. Wegen der höheren elektrischen Leitfähigkeiten der Ba-haltigen Verbindungen konnten die Gesamtwärmeleitfähigkeiten (Abbildung 4.69) also nicht durch Substitution von Sr durch Ba verringert werden, obwohl der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeiten für  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$  und  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$  wie erwartet geringer ist als für  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$  (Abbildung 4.68). Zusatz-

lich fällt auf, dass die statistische Fehlordnung bedingt durch die Mischbesetzung einer Lage mit Sr und Ba den phononischen Anteil zusätzlich reduziert, was ein gut in der Literatur beschriebenes Phänomen ist.



**Abbildung 4.68.** Elektrischer (links) und phononischer (rechts) Anteil der Wärmeleitfähigkeiten von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ . Schwarz:  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ , rot:  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , blau:  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ .

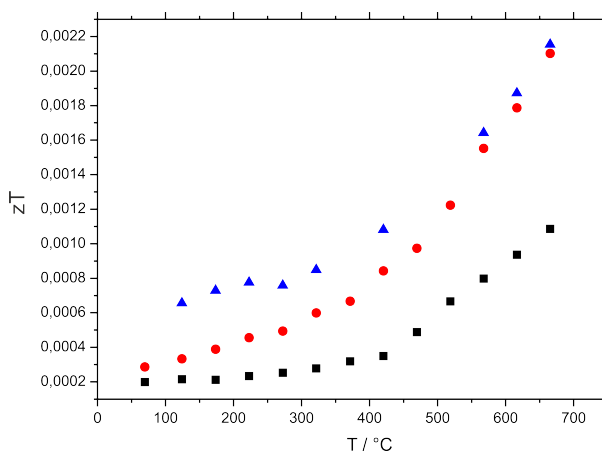
Alle Verbindungen zeigen hohe Wärmeleitfähigkeiten, wie aus Abbildung 4.69 ersichtlich. Mit zunehmenden Anteil an Barium steigt die Wärmeleitfähigkeit im System  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$  an. Dies ist auf die zunehmende elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Bariumanteil zurückzuführen, wie im Folgenden noch ausgeführt wird.



**Abbildung 4.69.** Wärmeleitfähigkeiten von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ , ermittelt mit der Laserflash-Methode. Schwarz:  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ , rot:  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , blau:  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ .

Aufgrund der niedrigen Seebeck-Koeffizienten und der hohen Wärmeleitfähigkeiten sind die  $zT$ -Faktoren aller hier diskutierten Verbindungen sehr niedrig (Abbildung 4.70). Die Substitution von Strontium durch Barium führte zwar zu einer Senkung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit gleichzeitig jedoch wurde eine Erhöhung des elektronischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit beobachtet und so eine Steigerung der Wärmeleitfähigkeiten insgesamt. Die  $zT$ -Werte steigen mit der Temperatur an und erreichen ein Maximum von 0,0022 für  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$  und  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ .

Dies entspricht einer Verdopplung des  $zT$ -Wertes im Vergleich zu  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ . Über  $350\text{ °C}$  bis  $450\text{ °C}$  ist eine deutliche Zunahme der Steigung zu erkennen.



**Abbildung 4.70.**  $zT$ -Werte der festen Lösungen  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ . Schwarz:  $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ , rot:  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , blau:  $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ .

## 4.3 Manganetraphosphide

### 4.3.1 Stand der Literatur

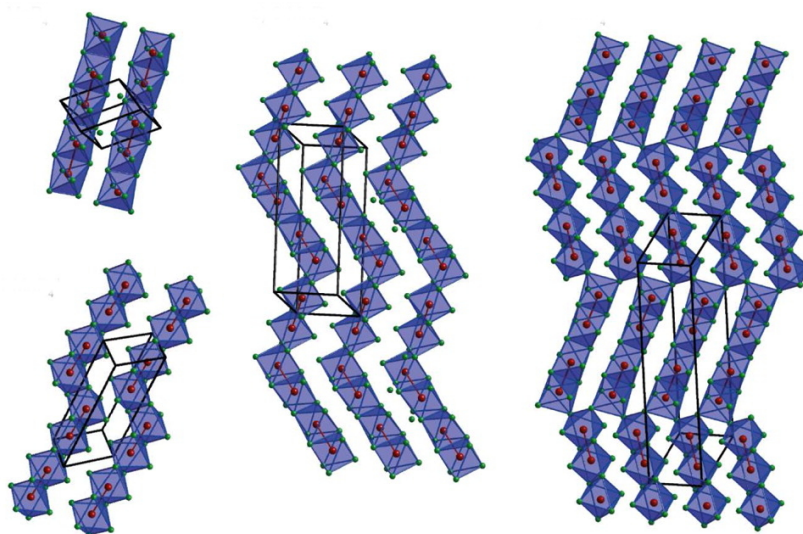
Das Element Phosphor ist fähig, sowohl isolierte Anionen als auch Polyanionen mit kovalenten P-P-Bindungen zu bilden. Dies führt zu einer Vielzahl an binären Metallphosphiden.[163] Diese haben verschiedene Zusammensetzungen. Es existieren sowohl metallreiche Metallphosphide wie  $\text{M}_3\text{P}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ), als auch phosphorreiche Polyphosphide wie  $\text{MnP}_4$ ,  $\text{FeP}_4$ [164–168],  $\text{RuP}_4$ [169, 170],  $\text{OsP}_4$ [169, 170] oder  $\text{MoP}_4$ [171, 172].

Durch die große Anzahl unterschiedlicher Zusammensetzungen und Strukturen sind verschiedene physikalische Eigenschaften für binäre Phosphide bekannt. Die Eigenschaften variieren von metallischem Verhalten für die metallreichen Phosphide bis zu diamagnetischen, halbleitenden Verbindungen oder Isolatoren für die phosphorreichen Phosphide.[173]  $\gamma\text{-FeP}_4$  ist z.B. ein lichtsensitiver Halbleiter[174]. Die komplizierten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen führen zu vielfältigen Möglichkeiten, Phosphide für verschiedene technische Anwendungen einzusetzen. Übergangsmetallphosphide, wie z.B.  $\text{CoP}_3$  und  $\text{MnP}_4$ , wurden beispielsweise als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien untersucht.[175–177] Hierbei zeigte sich, dass Lithium reversibel in  $\text{MnP}_4$  eingebaut werden kann, was zur Verbindung  $\text{Li}_7\text{MnP}_4$  führte. Der Einbau von Lithium lässt sich auf das Lösen von P-P-Bindungen in  $\text{MnP}_4$  zurückführen. Bei Anlegen einer Spannung zwischen 0,57 und 1,7 V kann durch Oxidation wieder  $\text{MnP}_4$  erhalten werden.[178]  $\text{Li}_7\text{MnP}_4$  zersetzt sich allerdings innerhalb weniger Ladezyklen zu  $\text{Li}_3\text{P}$  und Mn. Die Kapazität sinkt daher von 700 auf 350 mAh/g. Da  $\text{MnP}_4$  mehrere verschiedene Modifikationen bildet, ist es für Anwendungen wichtig, die Kristallisation steuern zu können.

Bisher waren drei Modifikationen für  $\text{MnP}_4$  bekannt. Die Modifikationen lassen sich über die unterschiedlichen Verknüpfungen von  $\text{Mn}_2\text{P}_4$ -Sechsringen beschreiben. In den bisher bekannten

Modifikationen wiederholen sich die Sechsringe zwei-, sechs- oder achtmal in einer Translationsperiode. Sie werden deshalb als 2- 6- oder 8-MnP<sub>4</sub> bezeichnet. Ein weiteres phosphoreiches Manganphosphid wurde 1937 als "MnP<sub>3</sub>" publiziert.[179] Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>P<sub>4</sub> (0,3 ≤ x ≤ 0,7) wird aufgrund der ähnlichen Stapelfolge als "4-MnP<sub>4</sub>" bezeichnet.[180]

Eine weitere Beschreibung der Modifikationen kann über die Kanten- und Eckenverknüpfung der MnP<sub>6</sub>-Oktaeder erfolgen. In 2-MnP<sub>4</sub>[181][182] liegt eine unendliche Kette von kantenverknüpften Oktaedern vor. Die Strukturen der Modifikationen von 6-MnP<sub>4</sub>[183] und 8-MnP<sub>4</sub>[184] lassen sich als Zick-Zack-Ketten beschreiben. Bei 6-MnP<sub>4</sub> erfolgt nach vier Oktaedern ein Richtungswechsel. 8-MnP<sub>4</sub> besteht aus linearen Ketten aus vier Oktaedern, die eckenverknüpft sind. Diese Beschreibung ist in Abbildung 4.71 gezeigt.



**Abbildung 4.71.** Kristallstrukturen der bisher bekannten MnP<sub>4</sub>-Modifikationen. 2-MnP<sub>4</sub> (links oben), "4-MnP<sub>4</sub>" (links unten), 6-MnP<sub>4</sub> (mitte) und 8-MnP<sub>4</sub> (rechts).[185]

Die Bezeichnung der unterschiedlichen Verknüpfung mit o(rtho) und p(ara) geht auf RÜHL und JEITSCHKO zurück.[181, 183] Die Buchstaben o und p beschreiben die relative Position der Phosphoratome zu Metallnachbarn im Sechsring. P und p' sind dabei Spiegelbilder, die Spiegelebene enthält zwei Manganatome.

Die Länge der Wiederholungseinheit, die zur Beschreibung der Stapelfolge notwendig ist, lässt sich bei der Darstellung als verknüpfte Oktaeder nicht mehr aus der Bezeichnung der jeweiligen Modifikation ableiten.

Es sind viele weitere Tetraphosphide TP<sub>4</sub> (T = Übergangsmetallatom) bisher publiziert worden. Als Beispiele seien hier genannt: CrP<sub>4</sub>-Typ (C2/c, T = Cr, Mo, V), α-OsP<sub>4</sub> (P2<sub>1</sub>/c, T = Ru, Os, Mg, Cd) oder weitere FeP<sub>4</sub>-Varianten. Fast alle Tetraphosphid-Kristallstrukturen lassen sich als Schichten aus Metallatomen und Phosphoratomen beschreiben.

Die ähnliche Energien verschiedener Modifikationen einer Verbindung erschweren die Synthese phasenreiner Proben. Es sind oft mehrere Modifikationen im Produkt vorhanden. 8-MnP<sub>4</sub> wurde zuerst unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen synthetisiert. Trotz dieser extremen Reaktionsbedingungen wurde kein phasenreines Polymorph erhalten. Mittels Zinnflux

konnten Kristalle von  $8\text{-MnP}_4$  und auch von  $2\text{-MnP}_4$  und  $6\text{-MnP}_4$  erhalten werden. Je nach Temperaturbehandlung werden die unterschiedlichen Modifikationen in unterschiedlichen Anteilen gebildet. Hierbei hat sich gezeigt, dass  $2\text{-MnP}_4$  bevorzugt bei niedrigeren Temperaturen ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) entsteht, die anderen Modifikation jedoch bei höheren Temperaturen erhalten werden. Die Synthese von  $6\text{-MnP}_4$  gelang bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , die von  $8\text{-MnP}_4$  zwischen  $750\text{ }^\circ\text{C}$  und  $920\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Mischkristalle „ $4\text{-MnP}_4$ “ wurde ebenfalls in Zinn als Flussmittel synthetisiert.

Reaktionen in Quarzglasampullen im Temperaturgradienten führen zu ähnlichen Ergebnissen. Mit dieser Methode wurde bisher nur  $2\text{-MnP}_4$  phasenrein erhalten.[181] Die Synthese erfolgte der Literatur zufolge mit Iod als Transportmittel in einem Temperaturgradienten mit einer Heißeitentemperatur von  $500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Kaltseitentemperatur, die  $50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$  niedriger war.  $2\text{-MnP}_4$  wurde am kalten Ende der Ampulle erhalten, während andere Modifikationen am heißen Ende kristallisierten.[181]

#### 4.3.2 Synthese und Verdichtung von $\gamma\text{-MnP}_4$

Die Synthese der phosphorreichen Phosphide kann durch Synthese in Schmelzen, durch Reduktion [186] oder in Quarzglasampullen mittels Gasphasentransport [187] erfolgen. Die Umsetzungen in dieser Arbeit wurden in evakuierten Quarzglasampullen durchgeführt. Mangan (Alfa Aesar, Stücke) und roter Phosphor (Preussag AG, elektrolytisch aufgereinigt, 99,99%, Stücke) wurde in Verhältnissen zwischen 1:4 und 1:5 eingewogen. Die Einwaagen der Elemente sind in Tabelle 4.29 aufgeführt.

**Tabelle 4.29:** Einwaagen für die Synthesen von  $\text{MnP}_4$ .

Verhältnis Mn:P	m Mn [g]	m P [g]	m I [g]
1:4	0,1544	0,3687	0,056
1:5	0,1310	0,3690	0,077
1:6	0,1130	0,3822	0,061

Die Ausgangsstoffe wurden im Argon-Gegenstrom in ein halbseitig verschlossenes Quarzglasrohr eingebracht. Das Quarzglasrohr wurde dann verjüngt und anschließend im Vakuum verschmolzen, so dass ca. 10 cm lange Ampullen erhalten wurde. Die Ampulle wurde dann bei einer Temperatur von  $550\text{ }^\circ\text{C}$  24 Stunden in einem Kammerofen erhitzt. Die Ampullen wurden ca. zwei Wochen unterschiedlichen, alternativen Temperaturbehandlungen unterworfen:

- Temperaturgradient  $650\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 800\text{ }^\circ\text{C}$
- Temperaturgradient  $600\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 750\text{ }^\circ\text{C}$
- Temperatur  $800\text{ }^\circ\text{C}$
- Temperatur  $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Wie in der Literatur beschrieben wurden immer Phasengemische der verschiedenen Modifikationen erhalten, unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen. Dabei lag  $2\text{-MnP}_4$  immer als Hauptphase an der Kaltseite vor. Aus den bisherigen Ergebnissen ist zu erwarten, dass die Kontrolle über die Synthese genau einer  $\text{MnP}_4$ -Modifikation sehr schwierig ist.



---

Zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften wurde ca. 0,5 g einer Probe in eine Graphitmatrize gegeben und kompaktiert. Die Verdichtung mittels SPS wurde bei 500 °C 30 Minuten mit 50 MPa durchgeführt. Es wurde ein Pressling mit einer Dichte von 4,43 g/cm<sup>3</sup> erhalten, dies entspricht ca. 90% der theoretischen Dichte. Die verdichteten Probenkörper sind sehr porös und nicht stabil gegen mechanische Beanspruchung. Sie müssen daher äußerst vorsichtig behandelt werden.

Es wurde versucht, die thermoelektrische Charakterisierung mehrerer verdichteter Probenkörper durchzuführen. Die Kontaktierung im Gerät zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten gelang nicht. Ursache dafür könnten zu hoher intrinsische Widerstände der Proben sein. Möglicherweise ist die Porosität auch eine Ursache, da eine hohe Porosität und eine niedrige Verdichtung den elektrischen Widerstand erhöht.

---

### 4.3.3 Charakterisierung von $\gamma$ -Mangantetraphosphid

---

---

#### 4.3.3.1 Strukturbestimmung

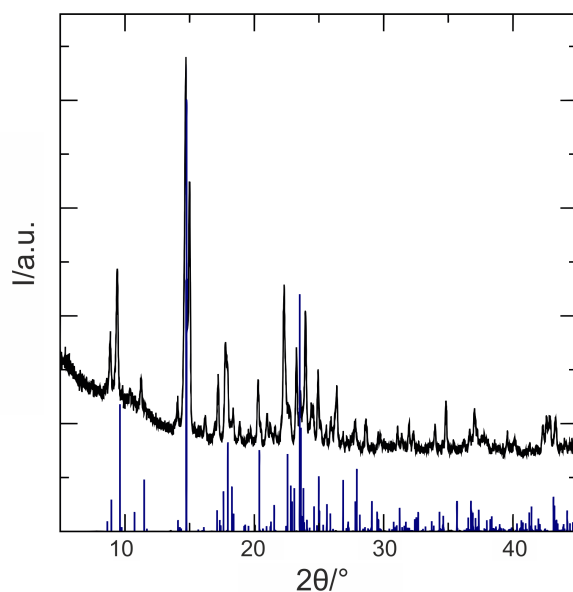
---

Wurde die Ampulle im Temperaturgradienten 650 °C → 800 °C zwei Wochen gelagert, so konnten Kristalle mehrerer MnP<sub>4</sub>-Modifikationen erhalten werden, auch pfeilförmige, metallisch glänzende Kristalle. Diese Kristalle wurden von Hand ausgesucht und mit Aceton und Salzsäure gewaschen, um Rückstände von Iod und anderen Verunreinigungen zu entfernen. Sie sind luftstabil und werden nicht von nicht-oxidierenden Säuren angegriffen. Außerdem sind sie stark verwachsen, wie aus Abbildung 4.72 ersichtlich ist.



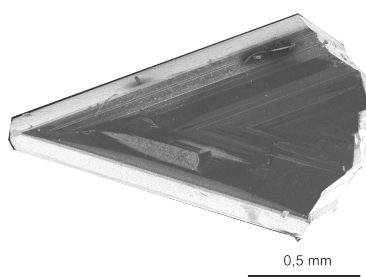
**Abbildung 4.72.** Lichtmikroskopische Aufnahme von verwachsenen, metallisch glänzenden Kristallen.

Das Pulverdiffraktogramm dieser zerkleinerten, pfeilförmigen Kristalle zeigte keine Ähnlichkeit zu den bisher bekannten Mangantetraphosphid-Modifikationen auf, jedoch zu  $\gamma$ -FeP<sub>4</sub> (Abbildung 4.73). Daher wurde vermutet, dass eine neue MnP<sub>4</sub>-Modifikation entstanden war.



**Abbildung 4.73.** Pulverdiffraktogramm von zerkleinerten, verriebenen  $\text{MnP}_4$ -Kristallen, in blau berechnete Reflexlagen von  $\gamma\text{-FeP}_4$ . [164]

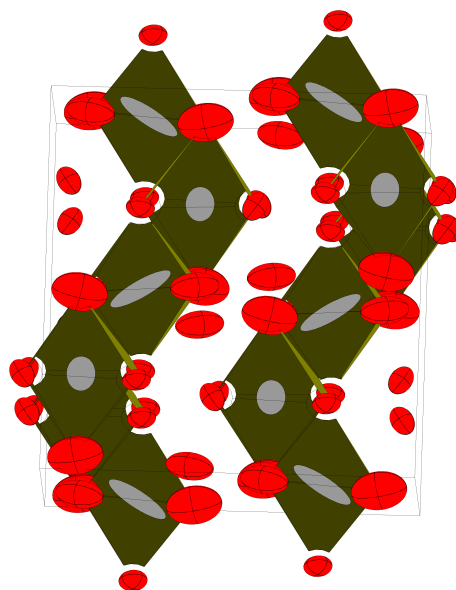
Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop wiesen auf Verzwillingung hin. Entsprechende Aufnahmen sind in Abbildung 4.74 gezeigt. Die Größe der Kristalle beträgt ca. 2 mm. Die EDS-Untersuchung ergab ein Verhältnis von 20,25 at-% Mangan zu 79,75 at-% Phosphor. Dies entspricht der erwarteten Zusammensetzung.



**Abbildung 4.74.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines pfeilförmigen Kristalls.

Mehrere dieser  $\text{MnP}_4$ -Kristalle wurden mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht. Aufgrund der Verzwillingung war es zunächst nicht möglich, mittels Direkter Methoden die Kristallstruktur zu lösen.

Aufgrund der Ähnlichkeit zu  $\gamma\text{-FeP}_4$  wurde dessen Kristallstruktur als Startmodell verwendet. Die Verfeinerung der Struktur in Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) resultierte in einem plausiblen Strukturmodell. Die Manganatome, die in diesem Strukturmodell äquidistant zueinander angeordnet waren, zeigten jedoch große, anisotrope Auslenkungsparameter (Abbildung 4.75).



**Abbildung 4.75.** Strukturbeschreibung in Raumgruppe  $C2/c$ . Blick entlang  $a$ -Achse. Rot: Phosphoratome, grau: Manganatome.

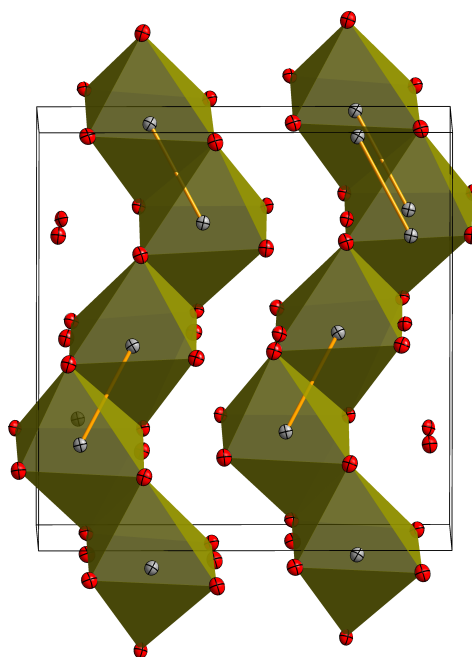
Wird die Symmetrie erniedrigt und die Struktur in der Raumgruppe  $Cc$  (Nr. 9) verfeinert, sind die Manganatome in den Phosphoratom-Oktaedern leicht aus deren Zentrum verschoben. Mit dieser Strukturlösung ergeben sich zwei unterschiedliche Mangan-Mangan-Abstände, 2,933(2) und 3,716(2) Å und sinnvolle Auslenkungsparameter (Abbildung 4.76. Dies ist eine gute Übereinstimmung mit Mn-Mn-Abständen in anderen Manganetraphosphid-Modifikationen (Tabelle 4.30).

**Tabelle 4.30:** Kristallographische Daten für  $\gamma$ - $\text{MnP}_4$  aus Einkristall- und Pulverdiffraktogrammen.

Modifikation	$d_{\text{Mn-Mn},1} / \text{\AA}$	$d_{\text{Mn-Mn},2} \text{\AA}$
2- $\text{MnP}_4$	2,937(2)	3,706 (2)
$\gamma$ - $\text{MnP}_4$	2,933	3,716(2)
6- $\text{MnP}_4$	2,936(3)	3,713(3)
8- $\text{MnP}_4$	2,944(2)	3,738(2)

Der Flack-Parameter verfeinerte zu 0,31(3). Die Verzwillingung der Kristalle wurde bei der Verfeinerung mit einer TWIN-Anweisung berücksichtigt. Zwei unterschiedliche Mangan-Mangan-Abstände existieren ebenfalls bei Manganetraphosphid, dort verursacht durch eine Peierls-Verzerrung.[188]

Die kristallographischen Parameter für die Strukturlösung von  $\gamma$ - $\text{MnP}_4$  in Raumgruppe  $Cc$  sind in Tabelle 4.31 aufgeführt. Atompositionen und Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.32 und Tabelle 4.33 gezeigt.



**Abbildung 4.76.** Elementarzelle von  $\gamma$ - $\text{MnP}_4$  in Raumgruppe  $Cc$ . Blick entlang  $a$ -Achse.  
Rot: Phosphoratome, grau: Manganatome.

**Tabelle 4.31:** Kristallographische Daten für  $\gamma$ - $\text{MnP}_4$  aus Einkristall- und Pulverdiffraktogrammen.

Daten	$\gamma$ - $\text{MnP}_4$ (Einkristall)	$\gamma$ - $\text{MnP}_4$ (Pulver)
Kristallsystem	monoklin	
$a/\text{\AA}$	5,1049(8)	5,1241(2)
$b/\text{\AA}$	10,5401(2)	10,5703(8)
$c/\text{\AA}$	10,8751(2)	10,9146(5)
$\beta/^\circ$	93,804(2)	93,786(5)
$V/\text{\AA}^3$	583,9(2)	
$Z$	8	
$\rho/\text{g/cm}^3$	4,069	
Raumgruppe)	$C2/c$ (Nr. 9)	
Röntgenstrahlung / $\text{\AA}$	$\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 0,71073$	
Anzahl Reflexe	5303	
Unabhängige Reflexe	1525	
Reflexe mit $I > 2\sigma$	1397	
Anzahl Parameter	93	
$\theta$ -Bereich / $^\circ$	3,76 - 29,07	
R-Wert	0,0303	
wR	0,0642	
GOF	1,014	
Flack-Parameter	0,31(3)	

**Tabelle 4.32:** Atompositionen von  $\gamma$ -MnP<sub>4</sub>.

Atom	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Mn1	4a	0.2873(2)	0.27186(6)	0.52338(6)	0.0046(2)
Mn2	4a	0.0065(2)	0.10030(6)	0.24665(7)	0.0038(2)
P1A	4a	0.3109(3)	0.2537(2)	0.3047(2)	0.0056(3)
P1B	4a	0.7012(2)	0.2541(2)	0.2260(1)	0.0046(2)
P2A	4a	0.2166(2)	0.4443(2)	0.2240(1)	0.0048(2)
P2B	4a	0.8193(2)	0.4495(2)	0.28864(9)	0.0056(3)
P3A	4a	0.0828(2)	0.0716(2)	0.0488(1)	0.0057(3)
P3B	4a	0.9866(3)	0.1148(2)	0.4590(2)	0.0050(2)
P4A	4a	0.0931(2)	0.3804(2)	0.0341(2)	0.0054(2)
P4B	4a	0.9758(2)	0.4184(2)	0.4832(1)	0.0055(3)

**Tabelle 4.33:** Anisotrope Auslenkungsparameter von  $\gamma$ -MnP<sub>4</sub>.

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
Mn1	0.0038(3)	0.0048(3)	0.0051(3)	-0.0003(2)	0.0009(2)	-0.0003(2)
Mn2	0.0021(3)	0.0045(3)	0.0050(3)	0.0001(2)	0.0009(2)	0.0001(2)
P1A	0.0039(6)	0.0059(5)	0.0071(5)	0.0001(5)	0.0017(5)	-0.0007(5)
P1B	0.0033(6)	0.0046(5)	0.0060(5)	0.0009(5)	0.0015(4)	0.0000(4)
P2A	0.0037(6)	0.0046(5)	0.0061(4)	-0.0015(4)	0.0008(4)	0.0001(4)
P2B	0.0040(6)	0.0056(5)	0.0073(5)	0.0001(4)	0.0015(4)	0.0002(3)
P3A	0.0040(6)	0.0060(5)	0.0074(5)	-0.0003(5)	0.0021(4)	-0.0006(4)
P3B	0.0046(6)	0.0051(5)	0.0053(5)	-0.0003(4)	0.0013(4)	0.0003(4)
P4A	0.0036(6)	0.0064(5)	0.0064(5)	0.0004(4)	0.0019(4)	-0.0004(4)
P4B	0.0045(6)	0.0057(6)	0.0063(5)	0.0010(4)	0.0009(4)	-0.0002(4)

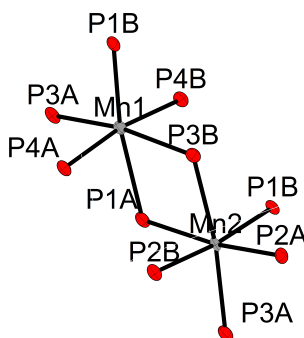
**Tabelle 4.34:** Bindungslängen von  $\gamma$ -MnP<sub>4</sub>.

Atom 1	Atom 2	d <sub>1,2</sub> /Å
Mn1	P4A	2.2368(14)
	P4B	2.2389(14)
	P3A	2.2403(15)
	P1B	2.2918(13)
	P3B	2.3336(15)
	P1A	2.3965(14)
Mn2	P2	2.2150(14)
	P3A	2.2329(14)
	P1B	2.2500(15)
	P2B	2.2777(13)
	P1A	2.3013(16)
	P3B	2.3229(16)
P1A	P1B	2.2202(19)
	P2A	2.2327(19)
	Mn2	2.3013(16)
P1B	Mn1	2.3965(14)
	P1A	2.2202(19)
	P2B	2.2388(19)
	Mn2	2.2500(15)
P2A	Mn1	2.2918(13)
	P2B	2.1909(15)
	Mn2	2.2150(14)
	P4A	2.2232(16)
P2B	P1A	2.2327(19)
	P2A	2.1909(15)
	P4B	2.2358(15)
	P1B	2.2388(19)
P3A	Mn2	2.2777(13)
	P4B	2.1758(15)
	Mn2	2.2329(14)
	P3B	2.2338(19)
P3B	Mn1	2.2403(15)
	P4A	2.2188(19)
	P3A	2.2338(19)
	Mn2	2.3229(16)
P4A	Mn1	2.3336(15)
	P3B	2.2188(19)
	P2A	2.2232(16)
	Mn1	2.2368(14)
P4B	P4B	2.2621(19)
	P3A	2.1758(15)
	P2B	2.2358(15)
	Mn1	2.2389(14)
	P4A	2.2621(19)

Die  $\text{MnP}_6$ -Oktaeder von  $\gamma\text{-MnP}_4$  sind verzerrt. Bindungslängen und -winkel für die Oktaeder um Mn1 und Mn2 sind in Tabelle 4.35 aufgeführt. Ein Bild mit den Atompositionen in den jeweiligen Oktaedern ist in Abbildung 4.77 gezeigt.

**Tabelle 4.35:** Bindungslängen und Winkeln der  $\text{MnP}_6$ -Oktaeder von  $\gamma\text{-MnP}_4$ .

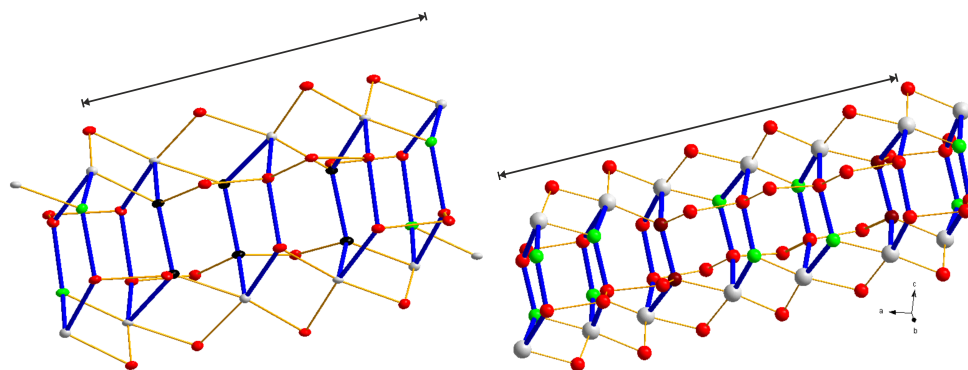
Atom 1	Atom 2	$d_{1,2} / \text{\AA}$	Winkel / °
Mn1	P4A	2,2376(21)	
	P4B	2,2396(22)	171.7(1)
	P3A	2,2413(23)	93.46(9)
	P1B	2,2911(22)	92.41(8)
	P3B	2,3310(22)	87.14(8)
	P1A	2,3943(24)	85.05(6)
Mn2	P2A	2,2140(22)	
	P3A	2,2338(22)	87.16(8)
	P1B	2,2493(22)	94.02(9)
	P2B	2,2785(21)	87.57(8)
	P1A	2,3036(23)	170.3(1)
	P3B	2,3245(26)	94.98(8)



**Abbildung 4.77.**  $\text{MnP}_6$ -Oktaeder in  $\gamma\text{-MnP}_4$ .

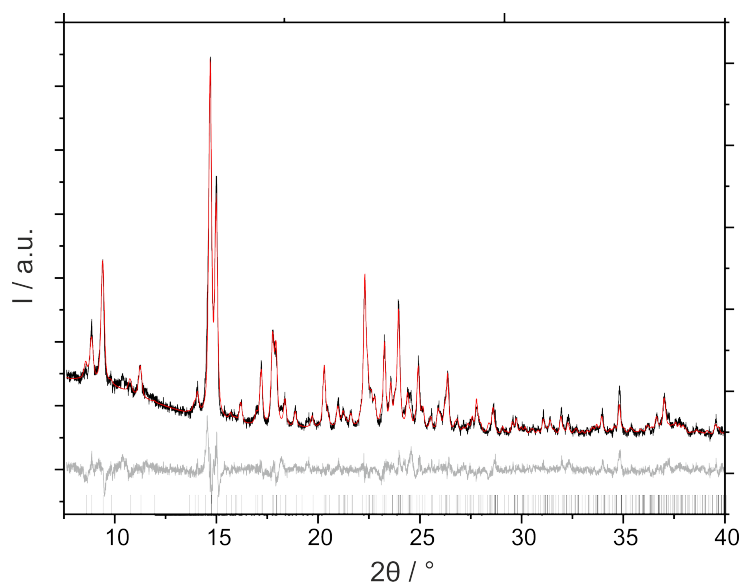
Die Kristallstruktur dieser neuen Modifikation könnte analog zu den anderen Modifikationen als  $4\text{-MnP}_4$ , mit vier  $\text{MnP}_6$ -Wiederholungseinheiten beschrieben werden. Da jedoch bereits die Mischkristallreihe  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}_4$  mit vier Wiederholungseinheiten “ $4\text{-MnP}_4$ ” genannt wurde, wird in dieser Arbeit die neue Phase aufgrund der Ähnlichkeit zu  $\gamma\text{-FeP}_4$  als  $\gamma\text{-MnP}_4$  bezeichnet. Erfolgte die Beschreibung nach RÜHL und JEITSCHKO [181, 183] gemäß der Reihenfolge von  $\text{Mn}_2\text{P}_4$ -Einheiten, so hieße sie p’o’po.

In Abbildung 4.78 wird  $\gamma\text{-MnP}_4$  hinsichtlich der Wiederholungseinheiten mit  $6\text{-MnP}_4$  verglichen. Auch  $\gamma\text{-MnP}_4$  lässt sich mit Fünf- und Sechsecken beschreiben und auch die direkte Umgebung der Atome ist ähnlich. Die Mangan-Phosphor-Abstände variieren zwischen 2,24 und 2,40 Å.



**Abbildung 4.78.** Verknüpfung in  $\gamma$ -MnP<sub>4</sub> (links) und 6-MnP<sub>4</sub> (rechts).

Eine Rietveld-Anpassung eines Pulverdiffraktogramms von  $\gamma$ -MnP<sub>4</sub> mit dem aus den Einkristalldaten erhaltenen Strukturmodell, Abbildung 4.79, ergibt eine gute Übereinstimmung. Die Gitterparameter stimmen gut mit den Daten, die durch Einkristalldiffraktometrie erhalten wurden, überein (Tabelle 4.31).



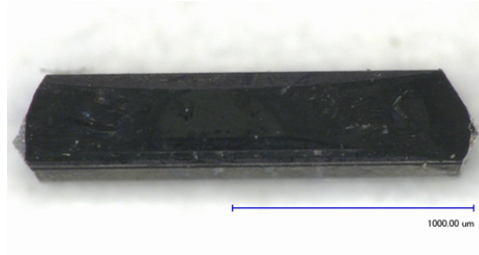
**Abbildung 4.79.** Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von  $\gamma$ -MnP<sub>4</sub>. Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von  $\gamma$ -MnP<sub>4</sub> sind unten markiert.

#### 4.3.3.2 Elektrische und magnetische Eigenschaften von $\gamma$ -MnP<sub>4</sub>

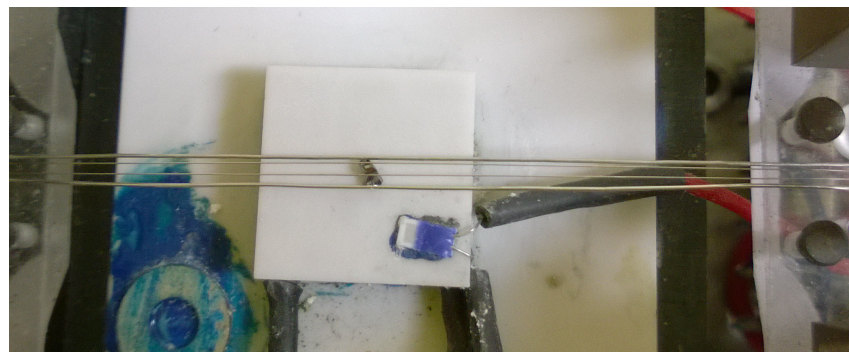
Ein großer, nadelförmiger Kristall mit einer Länge von 1,8 mm wurde für die Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten und der magnetischen Eigenschaften ausgewählt. Die Identität wurde mit Einkristalldiffraktometrie überprüft. Die Gitterparameter entsprachen der  $\gamma$ -Modifikation. Es wurde hierbei festgestellt, dass die lange Kristallachse der  $a$ -Achse der Elementarzelle entspricht. Die Messung des elektrischen Widerstands erfolgte mit der Zwei- und Vierpunktmethode in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. J. Beck an der Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. Dabei wurden zwei Messungen mit der Zwei-Punkt-Methode, einmal entlang der Kristallachse und einmal orthogonal zur Achse, und eine Messung mit der Vier-Punkt-



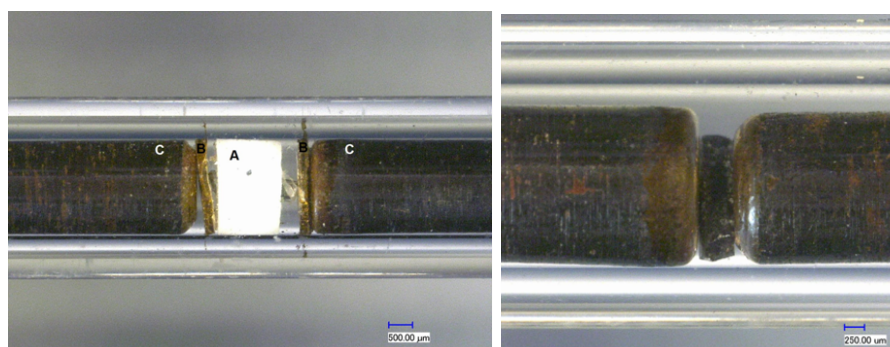
Methode entlang der Achse durchgeführt. Der vermessene Kristall ist in Abbildung 4.80, der Versuchsaufbau für die Messung nach der Zweipunktmethode in Abbildung 4.81 und der Messaufbau für die Vierpunktmethode in Abbildung 4.83 gezeigt.



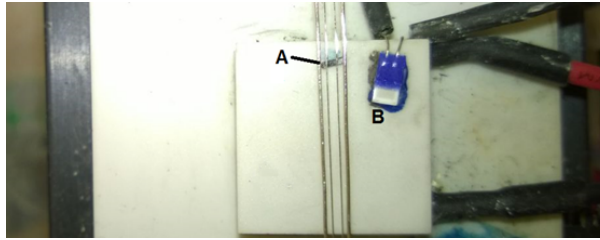
**Abbildung 4.80.** Der Kristall, der zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit benutzt wurde. (AK Prof. Dr. J. Beck, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn)



**Abbildung 4.81.** Messaufbau zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von  $\gamma$ -MnP<sub>4</sub>. (AK Prof. Dr. J. Beck, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn)

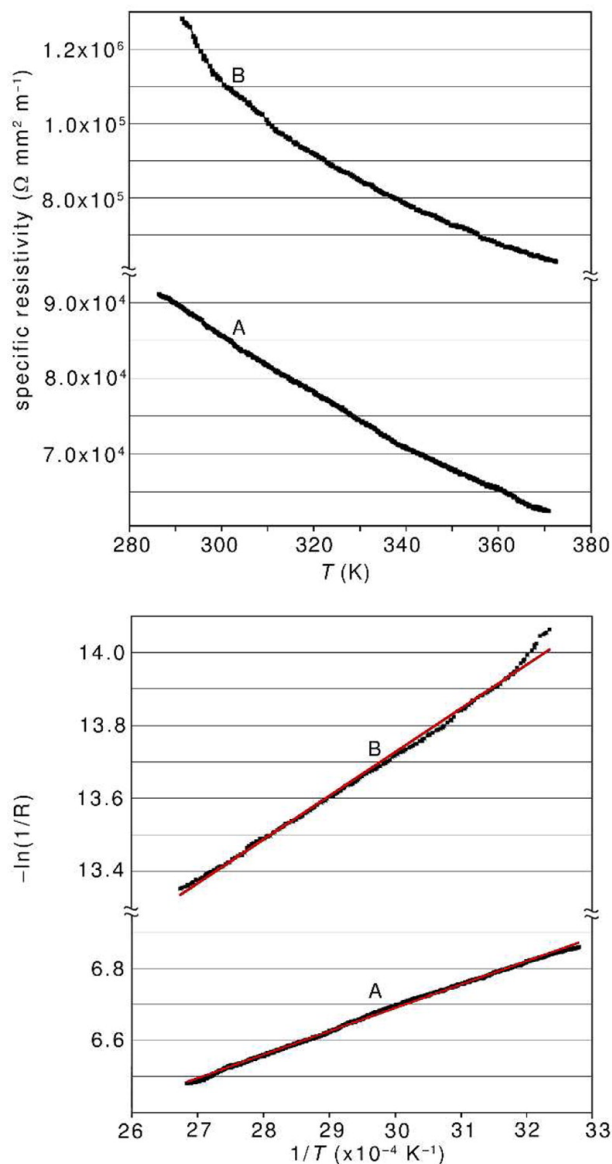


**Abbildung 4.82.**  $\gamma$ -MnP<sub>4</sub>-Kristall längs (links) und quer (rechts) zur Kristallachse zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Zweipunkt-Messmethode. (AK Prof. Dr. J. Beck, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn)



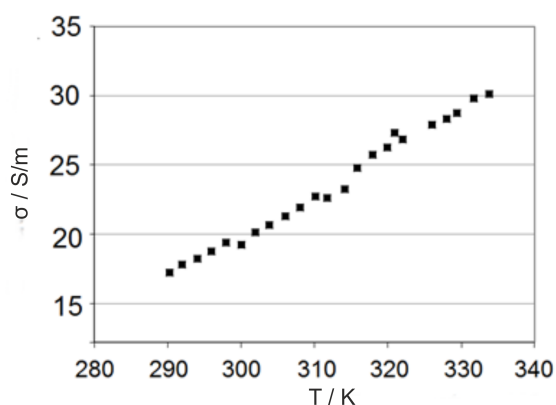
**Abbildung 4.83.**  $\gamma$ - $\text{MnP}_4$ -Kristall im Versuchsaufbau nach der Vierpunktmessmethode.  
(AK Prof. Dr. J. Beck, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn)

Die Messungen von Raumtemperatur bis 100 °C zeigen eine Verringerung des Widerstands mit der Temperatur.  $\gamma$ - $\text{MnP}_4$  ist also ein Halbleiter, wie es auch für  $6\text{-MnP}_4$  beschrieben worden ist. Für  $\gamma$ - $\text{MnP}_4$  fällt ein großer Unterschied im Widerstand entlang der Kristallachse im Vergleich zum Widerstand senkrecht zur Achse auf. Der Widerstand senkrecht zur Achse ist um etwa eine Größenordnung höher als entlang der Achse (Abbildung 4.84).  $\gamma$ - $\text{MnP}_4$  weist demnach eine ausgeprägte Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit auf, was besonders in der Arrhenius-Auftragung zu erkennen ist. Die Berechnung der Bandlücken ergeben 0,11(5) eV entlang und 0,21(5) eV senkrecht zur Achse. Es ist aber möglich, dass die Bandlücken größer sind, als hier gemessen wurde, da sehr geringe Mengen undetektierter Verunreinigungen vorliegen könnten.



**Abbildung 4.84.** Oben: Elektrische Leitfähigkeit von  $\gamma\text{-MnP}_4$  entlang der Kristallachse (A) und senkrecht zur Kristallachse (B). Unten: Arrheniusauftragung zur Berechnung der Bandlücken.[185]

Da Messergebnisse der Vierpunkt-Methode weniger von Kontaktwiderständen beeinflusst sind, wurde diese Methode für die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeiten angewendet. Wie aus Abbildung 4.85 ersichtlich, ergibt sich ein Wert von 20 S/m bei Raumtemperatur.



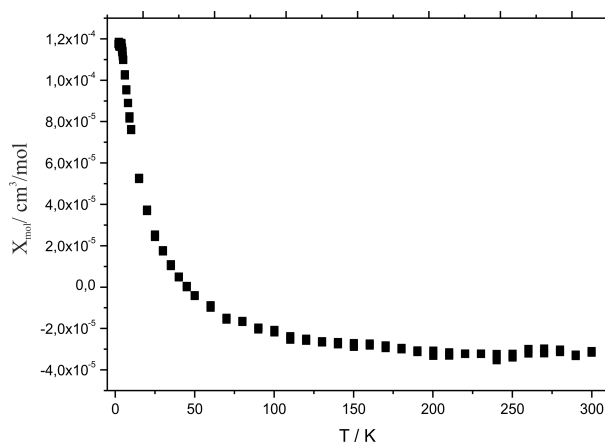
**Abbildung 4.85.** Elektrische Leitfähigkeiten von  $\gamma$ - $\text{MnP}_4$ , mittels Vierpunktmethode bestimmt.

Die Bandlücken von  $\gamma$ - $\text{MnP}_4$  stimmen gut mit den Bandlücken der anderen Modifikationen überein (Tabelle 4.36).

**Tabelle 4.36:** Vergleich der Bandlücken aller bekannten  $\text{MnP}_4$ -Modifikationen.

Modifikation	$E_B$ / eV
2- $\text{MnP}_4$	0,27 [181]
$\gamma$ - $\text{MnP}_4$	0,11/0,22
4- $\text{MnP}_4$	n.b.
6- $\text{MnP}_4$	n.b.
8- $\text{MnP}_4$	0,14 [184]

Die magnetischen Eigenschaften wurden mit einem Quantum-PPMS von -271 °C bis 27 °C bei einem Feld von 10 kOe durchgeführt (AK Prof. Dr. J. Beck, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn). Abbildung 4.86 zeigt, dass  $\gamma$ - $\text{MnP}_4$  diamagnetisch ist. Geringe Mengen magnetischer Verunreinigungen sind bei niedrigen Temperaturen zu sehen.



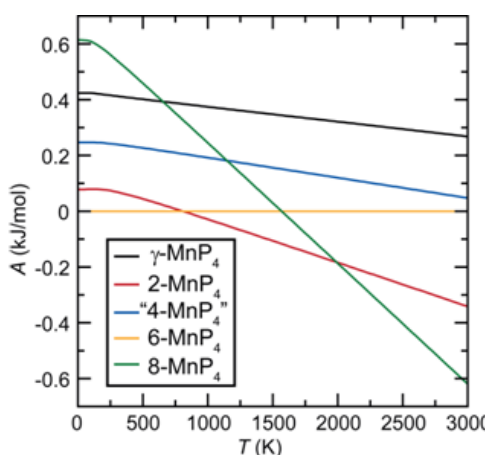
**Abbildung 4.86.** Magnetische Messung an  $\gamma$ - $\text{MnP}_4$ .

#### 4.3.4 Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen

#### 4.3.4.1 Stabilität der Modifikationen

Die Modifikationen sind sich strukturell sehr ähnlich. Es ist daher nicht vorauszusehen, welche Modifikation bei welchen Synthesebedingungen bevorzugt gebildet wird. Im Arbeitskreis von Dr. Jakoah Brgoch, University of Houston, Texas, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt um die Stabilität und die elektronische Struktur der einzelnen Polymorphe zu bestimmen.[185]

Die verschiedenen Modifikation sind in unterschiedlichen Temperaturbereichen stabil. Die Auftragung der Helmholtz-Energie als Funktion der Temperatur für die einzelnen Modifikationen ist in Abbildung 4.87 gezeigt.



**Abbildung 4.87.** Auftragung der Helmholtz-Energie  $A$  als Funktion der Temperatur mit  $6\text{-MnP}_4$  als Bezugspunkt.[185]

Die erfolgreiche, phasenreine Synthese von  $2\text{-MnP}_4$  zeigt, dass im mittleren Temperaturbereich die thermodynamisch stabilste Modifikation bevorzugt gebildet wird. Um die anderen Modifikationen als phasenreine Produkte zu erhalten, müsste eine Hochtemperatursynthese für  $8\text{-MnP}_4$  durchgeführt werden. Um  $6\text{-MnP}_4$  zu erhalten, ist eine Synthese bei niedrigen Temperaturen notwendig.  $\gamma\text{-MnP}_4$  ist wahrscheinlich eine metastabile Phase, da diese Modifikation bei keiner Temperatur die thermodynamisch stabilste Phase ist.

Der energetische Unterschied zwischen allen Polymorphen beträgt nur  $\approx 1$  kJ/mol, dies entspricht 10 meV pro Formeleinheit. Aufgrund dieser sehr geringen Energiedifferenz ist eine gezielte Synthese einzelner Modifikationen auch bei sehr sorgfältiger Synthesedurchführung schwierig.

---

## 5 Zusammenfassung

---

Im Rahmen dieser Arbeit sind eine Vielzahl von binären und ternären Phosphiden der allgemeinen Zusammensetzung  $E_xM_yP_z$  ( $E = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ;  $M = \text{Co, Ni, Cu}$ ) synthetisiert, diffraktometrisch untersucht und erstmalig mit SPS hochverdichtet und thermoelektrisch charakterisiert worden. Dabei wurden vielversprechende thermoelektrische Eigenschaften gemessen.

Hauptziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Phosphiden, die aus, im Vergleich zu bisher eingesetzten Thermoelektrika, leichter verfügbaren und weniger toxischen Elementen bestehen. Im System Mg-Ni-P sind  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  und  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  phasenrein synthetisiert, hochverdichtet und bis 650 °C thermoelektrisch charakterisiert worden.  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  besitzt eine Käfigstruktur und ist chemisch äußerst stabil.  $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$  kristallisiert im  $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ -Strukturtyp und kann aufgrund der Flexibilität des Strukturtyps möglicherweise mit einer Vielzahl an Elementen substituiert werden. Beide Verbindungen besitzen metallische Eigenschaften und zeigen nur niedrige zT-Faktoren. Die Bandstruktur von  $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  zeigt nur eine geringe Überschneidung des Fermi-Niveaus und lässt sich möglicherweise durch Substitution zu halbleitendem Verhalten optimieren.

$\text{SrNi}_5\text{P}_3$  und die Mischkristallreihe  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$  wurden annähernd phasenrein synthetisiert. Nach Verdichtung wurden die Probenkörper thermoelektrisch in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 650 °C thermoelektrisch charakterisiert. Alle Verbindungen zeigen metallisches Verhalten mit niedrigen Seebeck-Koeffizienten und hohen elektrischen Leitfähigkeiten. Das Ziel durch Substitution von Sr durch Ba die Gitterwärmeleitfähigkeit zu verringern, ist erreicht worden.

$\text{MnCo}_6\text{P}_4$  ist isotyp zu  $\text{MgCo}_6\text{P}_4$  und wurde erstmalig synthetisiert und strukturell charakterisiert. Beide Verbindungen sind Metalle und besitzen niedrige Seebeck-Koeffizienten und hohe elektrische und Wärmeleitfähigkeiten.  $\text{MnCo}_6\text{P}_4$  ist außerdem im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis -268 °C magnetisch charakterisiert worden und weist paramagnetisches Verhalten auf.

Die Mischkristallreihe  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$  zeigt sehr gute thermoelektrische Eigenschaften. Alle Verbindungen sind p-leitend und weisen in einem Temperaturbereich bis 700 °C Seebeck-Koeffizienten über 130  $\mu\text{V/K}$  bei mittleren elektrischen Leitfähigkeiten auf. Die Wärmeleitfähigkeiten sind niedrig mit Werten zwischen 1,8 und 3,5 W/mK. Durch Substitution von Mangan für Magnesium konnte eine Verbesserung der Eigenschaften erzielt werden. Es resultieren hohe zT-Faktoren für die substituierten Verbindungen. Mit Werten bis 0,7 bei 700 °C besitzt  $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$  die höchsten zT-Faktoren, die bisher für ein Phosphid bekannt sind.

Neben den ternären Verbindungen ist mit  $\text{MnP}_4$  auch ein binäres Phosphid charakterisiert worden. Hierbei wurde mit  $\gamma\text{-MnP}_4$  eine neue Modifikation synthetisiert und erstmal mittels Einkristalldiffraktometrie beschrieben. Die Strukturlösung in der Raumgruppe *Cc* liefert ein plausibles Strukturmodell mit zwei verschiedenen Mn-Mn-Abständen. An einem Einkristall konnte für diese neue Modifikation halbleitendes und diamagnetisches Verhalten beobachtet werden.

Die entwickelten Verdichtungsstrategien mit der SPS-Methode können für die Verdichtung von weiteren Phosphiden genutzt werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Phosphide

---

vielversprechende thermoelektrische Eigenschaften im mittleren Temperaturbereich aufweisen. Durch Mischkristallbildung können die Eigenschaften verbessert werden. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse für die Zusammensetzung  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$  können als Grundlage für weitere Optimierung dienen.

Im Rahmen dieser Arbeit sind mehrere Phosphide erstmalig in Form einphasiger mikrokristalliner Pulverproben synthetisiert und thermoelektrisch charakterisiert worden. Dabei konnten zwei Verbindungen auch erstmalig strukturell beschrieben werden. Das Ziel, vielversprechende thermoelektrische Materialien für eine Anwendung im mittleren Temperaturbereich zu identifizieren, wurde erreicht.

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau eines thermoelektrischen Schaltkreises . . . . .	5
2.2	Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Generators.[19] . . . . .	13
2.3	Abhängigkeit der thermoelektrischen Größen von der Ladungsträgerkonzentration für $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_{30+x}$ . [23, 24] . . . . .	14
3.1	Schematische Darstellung einer Schlenk-Anlage.[38] . . . . .	16
3.2	Verbindungsstück zum Anschluss einer Quarzglasalampulle an eine Schlenk-Anlage.[38] . . . . .	17
3.3	Schematische Darstellung einer Gasphasenreaktion in einer Quarzglasampulle.[38] . . . . .	19
3.4	Schematische Darstellung der Probenkammer einer SPS-Anlage.[42] . . . . .	20
3.5	SPS-Anlage der Firma Fuji Electronic Industrial Co., Ltd. . . . .	21
3.6	Geometrische Darstellung der Bragg'schen Gleichung.[45] . . . . .	22
3.7	Schematische Darstellung eines Rasterlektronenmikroskops.[45] . . . . .	26
3.8	Linseis LSR3 zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit.[47] . . . . .	27
3.9	Messschema Linseis LSR-3.[47] . . . . .	27
3.10	Probenkontaktierung im LSR-3.[47] . . . . .	28
3.11	Laserflash-Apparatur.[50] . . . . .	29
3.12	Signal und Auswertung durch die Laserflash-Methode.[50] . . . . .	30
3.13	Differenzthermoanalyse-Gerät.[55] . . . . .	31
3.14	Accupyc 1340 zur Bestimmung der Dichte von kompaktierten Proben.[56] . . . . .	32
4.1	Übersicht zT-Faktoren von p- (links) und n-Thermoelektrika (rechts).[79] . . . . .	34
4.2	Verbindungen mit niedrigen Wärmeleitfähigkeiten.[72] . . . . .	36
4.3	Elementarzelle von $\text{CaSi}_2$ . Rot: Calciumatome, Blau: Siliciumatome. . . . .	37
4.4	Kristallstruktur von $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ . Gelb: $[\text{MnSb}_4]^{9-}$ -Tetraeder, rot mit Linien verbunden: $[\text{Sb}_3]^{3-}$ -Ion, rot: $\text{Sb}^{3-}$ -Ion, blau: $\text{Yb}^{14+}$ -Ion.[7] . . . . .	39
4.5	Lochdotierung durch Substitution durch Al für Mn in der Verbindung $\text{Yb}_{14}\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_{11}$ führt zu einer Verringerung des elektrischen Widerstands und Erhöhung der Absolutwerte der Seebeck-Koeffizienten.[23] . . . . .	39
4.6	Elementarzelle von $\text{MgCuP}$ Blick entlang <i>b</i> -Achse. Grau: Magnesiumatome, blau: Kupferatome, rot: Phosphoratome.[117] . . . . .	41
4.7	Kristallstruktur von $\text{MgCuP}$ Blick entlang der <i>a</i> -Achse. Grau: Magnesiumatome, blau: Kupferatome, rot: Phosphoratome.[117] . . . . .	41
4.8	Koordination von Magnesium in $\text{MgCuP}$ Blick entlang <i>a</i> -Achse. Grau: Magnesiumatome, blau: Kupferatome, rot: Phosphoratome.[117] . . . . .	42
4.9	Kristallstruktur von $\text{CaCuP}$ [125]. Blick entlang <i>c</i> -Achse (rechts). Grau: Calciumatome, blau: Kupferatome, rot: Phosphoratome. [118] . . . . .	42
4.10	Elementarzellen des $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Typs am Beispiel von $\text{CaZnP}_2$ [127] (links) und des $\text{Ni}_2\text{In}$ -Typs [125](rechts). Blick entlang <i>b</i> -Achse. Grau: Calciumatome, blau: Kupferatome, grün: Zinkatome, rot: Phosphoratome. . . . .	43
4.11	Bandstrukturen und Zustandsdichten von $\text{MCuP}$ . Von oben: $\text{MgCuP}$ , $\text{CaCuP}$ , $\text{SrCuP}$ und $\text{BaCuP}$ . . . . .	44
4.12	Rietveld-Anpassungen von Pulverdiffraktogrammen von $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ . Von oben nach unten: $\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{CuP}$ , $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$ , $\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$ , $\text{Mg}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{CuP}$ und $\text{MgCuP}$ . Nebenphasen sind $\text{Cu}_3\text{P}$ [134] (orangene Sterne) und $\text{MgO}$ [135] (blaue Sterne). Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von $\text{MgCuP}$ sind unten markiert.[117] . . . . .	46



4.13	Gitterparameter $a$ der Reihe $Mg_{1-x}Mn_xCuP$ . Schwarze Punkte: Diese Arbeit, rote Punkte: Literatur.[117, 121] Rot: Erwartete Werte bei vollständiger Mischbarkeit.	47
4.14	Rietveldanpassung einer Probe von $MnCuP$ mit den Nebenphasen $Mn_{1,9}P$ [136] (grüne Sterne) und $Cu_3P$ [134] (orangene Sterne). Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von $MnCuP$ sind unten markiert.[121].	48
4.15	Syntheseversuche von $MnCuP$ in der Mikrowelle bei variierender Reaktionsdauer. Von oben nach unten 15, 10 und 5 Minuten Reaktionsdauer. Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Nebenphasen $Mn$ [137] (blauer Stern) und $Cu_3P$ [134] sind markiert. Die Marker zeigen die Position der erwarteten Reflexe von $MnCuP$ [121].	49
4.16	Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von $MnP$ . Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von $MnP$ sind unten markiert.[138].	50
4.17	Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms einer Probe von $MnCuP$ aus $MnP$ und $Cu$ . Nebenphase ist $Cu_3P$ [134] (orangene Sterne). Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von $MnCuP$ sind unten markiert.[121]	51
4.18	Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramme von $MgCuP$ , aufgenommen zwischen Raumtemperatur und 800 °C von $MgCuP$ .	52
4.19	Rietveldanpassungen von Pulverdiffraktogrammen von $CaCuP$ (Oben), $SrCuP$ (Mitte) und $BaCuP$ (Unten). Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Rote Sterne: Nicht identifizierte Nebenphasen. Die erwarteten Reflexlagen der jeweiligen Verbindungen sind jeweils unten markiert.[117–119]	54
4.20	DSC/TG-Messung von $Mg_{0,90}Mn_{0,10}CuP$ . Schwarz: DSC-Kurve, Blau: TG-Kurve.	55
4.21	Diffraktogramme von $MgCuP$ nach der Synthese (rot), nach der Verdichtung (blau) und nach der Charakterisierung (türkis) und simuliertes Diffraktogramm (schwarz) von $MgCuP$ [117] Diffraktogramme nach der Verdichtung und nach der Charakterisierung in Reflexion am Pressling aufgenommen.	56
4.22	Ergebnisse der energiedispersiven Spektroskopie. Oben links: Mg, oben rechts: Mn, unten links: Cu, unten rechts: P. Dunkle Flecken sind Löcher an der Probenkörperoberfläche.	58
4.23	Seebeck-Koeffizienten von $Mg_{1-x}Mn_xCuP$ . Schwarz: $MgCuP$ , Rot: $Mg_{0,9}Mn_{0,1}CuP$ , türkis: $Mg_{0,85}Mn_{0,15}CuP$ , blau: $Mg_{0,8}Mn_{0,2}CuP$ .	59
4.24	Elektrische Leitfähigkeiten von $Mg_{1-x}Mn_xCuP$ . Schwarz: $MgCuP$ , Rot: $Mg_{0,9}Mn_{0,1}CuP$ , türkis: $Mg_{0,85}Mn_{0,15}CuP$ , blau: $Mg_{0,8}Mn_{0,2}CuP$ .	59
4.25	Seebeck-Koeffizienten (links) und elektrische Leitfähigkeiten (rechts) von $MgCuP$ . Schwarz: erste Messung, rot: zweite Messung.	60
4.26	Seebeck-Koeffizienten und elektrische Leitfähigkeiten von $Mg_{0,85}Mn_{0,15}CuP$ . TU Darmstadt in türkis, DLR in blau.	60
4.27	Vergleich der Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeiten (rechts) von zwei verschiedenen Ansätzen von $MgCuP$ . Blau: Erste Probe, Schwarz: Zweite Probe.	61
4.28	Wärmekapazitäten von $Mg_{0,90}Mn_{0,10}CuP$ , ermittelt mit verschiedenen Messmethoden. Orange: Laserflash-Methode mit Graphit als Referenzmaterial, Grün: Laserflash-Methode mit Pyroceram als Referenzmaterial, Violett: Berechnung nach DuLong-Petit, Türkis: DSC.	62
4.29	Wärmeleitfähigkeiten von $Mg_{0,90}Mn_{0,10}CuP$ . Orange: Laserflash-Methode mit Graphit als Referenzmaterial, Grün: Laserflash-Methode mit Pyroceram als Referenzmaterial, Violett: Berechnung nach Dulong-Petit, Türkis: DSC.	62

4.30	Wärmeleitfähigkeiten von $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ bestimmt auf Basis der mit DSC ermittelten Wärmekapazitäten von $\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$ . Schwarz: $\text{MgCuP}$ , Rot: $\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$ , türkis: $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$ , blau: $\text{Mg}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{CuP}$ . . . . .	63
4.31	zT-Werte von $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ . Schwarz: $\text{MgCuP}$ , Rot: $\text{Mg}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{CuP}$ , türkis: $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$ , blau: $\text{Mg}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{CuP}$ . . . . .	64
4.32	Kristallstruktur von $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ . Blick entlang c-Achse. Grau: Magnesiumatome, blau: Cobaltatome, rot: Phosphoratome. Striche zwischen Atomen zur Verdeutlichung der Prismen.[139] . . . . .	65
4.33	Kristallstruktur von $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ . Blick entlang c-Achse. Grau: Magnesiumatome, blau: Cobaltatome, rot: Phosphoratome.[139] . . . . .	66
4.34	Bandstruktur von $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ . . . . .	67
4.35	Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ . Nebenphasen sind $\text{Co}_2\text{P}$ (orangene Sterne) und $\text{CoP}$ (blaue Sterne). Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ sind unten markiert.[139]. . . . .	68
4.36	Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ . Reflexe, die keiner Verbindung zugeordnet werden können, sind mit roten Sternen markiert. Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. . . . .	69
4.37	Kristallstruktur von $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ . Blick entlang c-Achse. . . . .	70
4.38	Bandstruktur von $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ . . . . .	71
4.39	DSC/TG-Messungen von $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ (links) und $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ (rechts). Schwarz: DSC-Kurve, Blau: TG-Kurve. . . . .	72
4.40	Elektrische Leitfähigkeiten (links) und Seebeck-Koeffizienten (rechts) von $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ (schwarz) und $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ (rot). . . . .	73
4.41	Wärmeleitfähigkeiten von $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ (schwarz) und $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ (rot). . . . .	73
4.42	zT-Faktoren von $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ (schwarz) und $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ (rot). . . . .	74
4.43	Temperaturabhängige Messung bei an(roter Kurve)- und ausgeschaltetem (blaue Kurve) magnetischen Feld. . . . .	75
4.44	Magnetisierungskurven von $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ bei Raumtemperatur (links) und bei -268 °C (rechts). . . . .	75
4.45	Baueinheit in $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ . Grau: Magnesiumatome, blau: Nickelatome, rot: Phosphoratome.[149] . . . . .	76
4.46	Kristallstruktur von $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ . Tetraeder in orange, Kuboktaeder zur besseren Darstellung unterschiedlich eingefärbt. Grau: Magnesiumatome, blau: Nickelatome, rot: Phosphoratome.[149] . . . . .	77
4.47	Bandstruktur von $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ . . . . .	78
4.48	Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ . Nicht identifizierte Nebenphasen mit roten Sternen markiert. Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen sind unten markiert.[149]. . . . .	79
4.49	Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ . Nebenphase $\text{Ni}_2\text{P}$ [152] mit grünen Sternen markiert, unbekannte Nebenphasen mit rotem Stern markiert. Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen sind unten markiert.[141]. . . . .	80
4.50	DSC/TG-Messungen von $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ (oben) und $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ (unten). Schwarz: DSC-Kurve, Blau: TG-Kurve. . . . .	81
4.51	Elektrische Leitfähigkeiten von $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ (oben links) und $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ (oben rechts) und Seebeck-Koeffizienten von $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ (unten links) und $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ (unten rechts). . . . .	82

4.52	Wärmeleitfähigkeiten von $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ (oben) und $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ (unten). Für $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ sind zusätzlich der elektronische (blau) und phononische (rot) Anteil eingetragen. . . . .	83
4.53	zT-Faktoren von $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ (links) und $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ (rechts). . . . .	84
4.54	Kristallstruktur von $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ . Blick entlang <i>a</i> -Achse (links), Blick entlang <i>b</i> -Achse (rechts). Grau: Strontiumatome, blau: Nickelatome, rot: Phosphoratome.[154] . .	85
4.55	Kristallstruktur von $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ . [155] Links: Elementarzelle mit $\text{Ni}_{18}\text{P}_{12}$ -Käfig. Rechts: Verknüpfte Polyeder. Polyeder zur besseren Unterscheidung in unterschiedlichen Farben. Blick entlang <i>a</i> -Achse. Grau: Strontiumatome, blau: Nickelatome, rot: Phosphoratome.[155] . . . . .	85
4.56	Bandstruktur von $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ (oben) und $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ (unten) . . . . .	86
4.57	Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ . Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen sind unten markiert. [121][154]. . . . .	88
4.58	Rietveldanpassungen der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ . Von unten $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ , $\text{Sr}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ und $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ . Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen der jeweiligen Verbindung sind unten markiert. [155][161] Reflexe von $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ sind mit orangenen Sternen markiert. [154]. . . . .	89
4.59	Rietveldanpassungen der Pulverdiffraktogramme des Produkts der Umsetzung von $\text{Sr}_{0,80}\text{Ba}_{0,20}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , die nur ein Phasengemisch aus $\text{SrNi}_{10}\text{P}_6$ und $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ ergab. Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von $\text{SrNi}_{10}\text{P}_6$ sind unten markiert. [156] Reflexe von $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ sind mit orangenen Sternen markiert. [154] Erhöhter Untergrund aufgrund der verwendeten Lindemann-Kapillaren. . . . .	90
4.60	DSC/TG-Messungen von $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ (oben), $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ (Mitte) und $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ (unten). Schwarz: DSC-Kurve, Blau: TG-Kurve. . . . .	91
4.61	Diffraktogramme von $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ nach Synthese (rot, Transmission) und nach der Verdichtung (blau, Reflexion), darunter simuliertes Diffraktogramm (schwarz). [155] Reflexe von $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ sind mit orangenen Sternen markiert. [154] . . . . .	92
4.62	REM-Bild von $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ . Mittels EDS untersuchte Bereiche orange und grün markiert. . . . .	93
4.63	Elektrische Leitfähigkeiten (links) und Seebeck-Koeffizienten (rechts) von $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ . . . . .	93
4.64	Wärmeleitfähigkeiten von $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ . . . . .	94
4.65	zT-Werte von $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ . . . . .	94
4.66	Elektrischen Leitfähigkeiten von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ . Schwarz: $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ , rot: $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , blau: $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ . . . . .	95
4.67	Seebeck-Koeffizienten von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ . Schwarz: $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ , rot: $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , blau: $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ . . . . .	95
4.68	Elektrischer (links) und phononischer (rechts) Anteil der Wärmeleitfähigkeiten von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ . Schwarz: $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ , rot: $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , blau: $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ . . . . .	96
4.69	Wärmeleitfähigkeiten von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ , ermittelt mit der Laserflash-Methode. Schwarz: $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ , rot: $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , blau: $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ . . . . .	96
4.70	zT-Werte der festen Lösungen $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ . Schwarz: $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ , rot: $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ , blau: $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ . . . . .	97
4.71	Kristallstrukturen der bisher bekannten $\text{MnP}_4$ -Modifikationen. 2- $\text{MnP}_4$ (links oben), "4- $\text{MnP}_4$ " (links unten), 6- $\text{MnP}_4$ (mitte) und 8- $\text{MnP}_4$ (rechts). [185] . . . .	98
4.72	Lichtmikroskopische Aufnahme von verwachsenen, metallisch glänzenden Kristallen. . . . .	100

4.73 Pulverdiffraktogramm von zerkleinerten, verriebenen $\text{MnP}_4$ -Kristallen, in blau berechnete Reflexlagen von $\gamma\text{-FeP}_4$ . [164]	101
4.74 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines pfeilförmigen Kristalls.	101
4.75 Strukturbeschreibung in Raumgruppe $C2/c$ . Blick entlang $a$ -Achse. Rot: Phosphoratome, grau: Manganatome.	102
4.76 Elementarzelle von $\gamma\text{-MnP}_4$ in Raumgruppe $Cc$ . Blick entlang $a$ -Achse. Rot: Phosphoratome, grau: Manganatome.	103
4.77 $\text{MnP}_6$ -Oktaeder in $\gamma\text{-MnP}_4$ .	106
4.78 Verknüpfung in $\gamma\text{-MnP}_4$ (links) und $6\text{-MnP}_4$ (rechts).	107
4.79 Rietveldanpassung eines Pulverdiffraktogramms von $\gamma\text{-MnP}_4$ . Schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz. Die erwarteten Reflexlagen von $\gamma\text{-MnP}_4$ sind unten markiert.	107
4.80 Der Kristall, der zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit benutzt wurde. (AK Prof. Dr. J. Beck, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn)	108
4.81 Messaufbau zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von $\gamma\text{-MnP}_4$ . (AK Prof. Dr. J. Beck, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn)	108
4.82 $\gamma\text{-MnP}_4$ -Kristall längs (links) und quer (rechts) zur Kristallachse zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Zweipunkt-Messmethode. (AK Prof. Dr. J. Beck, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn)	108
4.83 $\gamma\text{-MnP}_4$ -Kristall im Versuchsaufbau nach der Vierpunktmessmethode. (AK Prof. Dr. J. Beck, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn)	109
4.84 Oben: Elektrische Leitfähigkeit von $\gamma\text{-MnP}_4$ entlang der Kristallachse (A) und senkrecht zur Kristallachse (B). Unten: Arrheniusauftragung zur Berechnung der Bandlücken. [185]	110
4.85 Elektrische Leitfähigkeiten von $\gamma\text{-MnP}_4$ , mittels Vierpunktmethode bestimmt.	111
4.86 Magnetische Messung an $\gamma\text{-MnP}_4$ .	111
4.87 Auftragung der Helmholtz-Energie $A$ als Funktion der Temperatur mit $6\text{-MnP}_4$ als Bezugspunkt. [185]	112

---

## Tabellenverzeichnis

---

4.1	Gitterparameter für CaCuP[125], SrCuP[118] und BaCuP[117]. . . . .	42
4.2	Einwaagen für die Synthese von $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ . . . . .	45
4.3	Gitterparameter und Volumina der Elementarzellen von $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ . . . . .	47
4.4	Besetzungsfaktoren von $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ . . . . .	47
4.5	Einwaagen für die Synthese von MnCuP aus den Elementen. . . . .	48
4.6	Gitterparameter von MnCuP. . . . .	48
4.7	Gitterparameter von MnP. . . . .	50
4.8	Gitterparameter von MnCuP. . . . .	51
4.9	Einwaagen für die Synthesen von CaCuP, SrCuP und BaCuP. . . . .	53
4.10	Gitterparameter von CaCuP, SrCuP und BaCuP. . . . .	53
4.11	Dichten der kompaktierten Probenkörper von $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ . . . . .	56
4.12	Mittels EDS ermittelter Anteil x in $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ . . . . .	57
4.13	Bandlücken von $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$ . . . . .	61
4.14	Einwaagen für die Synthese von $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ und $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ . . . . .	67
4.15	Gitterparameter von $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ . . . . .	68
4.16	Kristallographische Daten von $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ . . . . .	69
4.17	Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ . . . . .	70
4.18	Bindungslängen von $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ und $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ . . . . .	71
4.19	Dichten der kompaktierten Probenkörper für $\text{MgCo}_6\text{P}_4$ und $\text{MnCo}_6\text{P}_4$ im Vergleich zur kristallographischen Dichte. . . . .	72
4.20	Gitterparameter von $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ . . . . .	79
4.21	Gitterparameter von $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ . . . . .	80
4.22	Dichten der Probenkörper von $\text{Mg}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$ und $\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{11,5}\text{P}_7$ . . . . .	81
4.23	Einwaagen für die Synthesen im System Sr-Ba-Ni-P. . . . .	87
4.24	Gitterparameter von $\text{SrNi}_5\text{P}_3$ . . . . .	88
4.25	Gitterparameter und Volumina von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_9\text{P}_5$ im Vergleich zur Literatur. . . . .	89
4.26	Gitterparameter von $\text{SrNi}_{10}\text{P}_6$ . . . . .	90
4.27	Ermittelte Dichten der kompaktierten Probenkörper der Verbindungen $\text{SrNi}_9\text{P}_5$ , $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ und $\text{BaNi}_9\text{P}_5$ . . . . .	92
4.28	Mittels EDS erhaltene Anteil an Sr und Ba in $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_9\text{P}_5$ . . . . .	93
4.29	Einwaagen für die Synthesen von $\text{MnP}_4$ . . . . .	99
4.30	Kristallographische Daten für $\gamma\text{-MnP}_4$ aus Einkristall- und Pulverdiffraktogrammen. . . . .	102
4.31	Kristallographische Daten für $\gamma\text{-MnP}_4$ aus Einkristall- und Pulverdiffraktogrammen. . . . .	103
4.32	Atompositionen von $\gamma\text{-MnP}_4$ . . . . .	104
4.33	Anisotrope Auslenkungsparameter von $\gamma\text{-MnP}_4$ . . . . .	104
4.34	Bindungslängen von $\gamma\text{-MnP}_4$ . . . . .	105
4.35	Bindungslängen und Winkeln der $\text{MnP}_6$ -Oktaeder von $\gamma\text{-MnP}_4$ . . . . .	106
4.36	Vergleich der Bandlücken aller bekannten $\text{MnP}_4$ -Modifikationen. . . . .	111

---

## Literatur

---

- [1] D. M. Rowe, *Renew. Energ.* **1999**, 16, 1251–1256.
- [2] J. H. Yang, F. R. Stabler, *J. Electron. Mater.* **2009**, 38, 1245–1251.
- [3] L. E. Bell, *Science* **2008**, 321, 1457–61.
- [4] A. Date, A. Date, C. Dixon, A. Akbarzadeh, *Renew. Sust. Energy Rev.* **2014**, 33, 371–381.
- [5] J. P. Fleurial, *JOM* **2009**, 61, 79–85.
- [6] V. Ponnambalam, S. Lindsey, W. Xie, D. Thompson, F. Drymiotis, T. M. Tritt, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, 44, 155406.
- [7] J. M. Cameron, R. W. Hughes, Y. Zhao, D. H. Gregory, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4099–118.
- [8] A. P. Gonçalves, C. Godart, *Eur. Phys. J. B* **2014**, 87, 1–29.
- [9] G. N. Logvinov, J. E. Velázquez, I. M. Lashkevych, Y. G. Gurevich, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 092118.
- [10] T. J. Seebeck, *Ann. Phys. (Berlin)* **1826**, 82, 253–286.
- [11] E. Altenkirch, *Absorptions-Kältemaschinen*, VEB Verlag Technik, Berlin, **1954**.
- [12] M. Apostol, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104.
- [13] P. Drude, *Ann. Phys. (Berlin)* **1900**, 306, 566–613.
- [14] A. Sommerfeld, H. Bethe in *Aufbau der zusammenhängenden Materie*, (Hrsg.: A. Smeal), Springer Verlag, Berlin, **1933**, S. 333–622.
- [15] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. 101*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [16] H. Goldsmid, J. Sharp, *J. Electron. Mater.* **1999**, 28, 869–872.
- [17] A.-T. Petit, P.-L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* **1819**, 10, 395–413.
- [18] S. Bensaid, M. Brignone, A. Ziggioni, S. Specchia, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 1385–1398.
- [19] F. Stober, Dissertation, TU Darmstadt, **2012**.
- [20] J. Kunze, U. Stimming, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9394–9401.
- [21] H. S. Kim, W. Liu, G. Chen, C.-W. Chu, Z. Ren, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2015**, 112, 8205–8210.
- [22] C. Wood, *Rep. Prog. Phys.* **1988**, 51, 459–539.
- [23] E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 624–634.
- [24] A. F. May, E. S. Toberer, A. Saramat, G. J. Snyder, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 125205.
- [25] D. Rowe, *Handbook of Thermoelectrics: Macro to Nano*, CRC Taylor und Francis, Boca Ratcon, **2006**.
- [26] W. Zeier, M. Panthöfer, J. Janek, W. Tremel, *Chem. unserer Zeit* **2011**, 45, 188–200.
- [27] M. Christensen, F. Juranyi, B. B. Iversen, *Physica B* **2006**, 385, 505–507.
- [28] M. Christensen, A. B. Abrahamsen, N. B. Christensen, F. Juranyi, N. H. Andersen, K. Lefmann, J. Andreasson, C. R. Bahl, B. B. Iversen, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 811–5.
- [29] C. B. Vining, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 765–6.
- [30] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 12727–12731.



- 
- [31] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2012**, *489*, 414–418.
- [32] Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen, Z. Ren, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 357–376.
- [33] P. Pichanusakorn, P. Bandaru, *Mat. Sci. Eng. R* **2010**, *67*, 19–63.
- [34] H. Alam, S. Ramakrishna, *Nano Energy* **2013**, *2*, 190–212.
- [35] Y. Wu, S. W. Finefrock, H. Yang, *Nano Energy* **2012**, *1*, 651–653.
- [36] F. Schüth, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 423–434.
- [37] G. Slack in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, (Hrsg.: D. Rowe), CRC Press, Boca Raton, **1995**.
- [38] A. Knappschneider, Dissertation, TU Darmstadt, **2014**.
- [39] B. Kieback, J. Trapp; *Pulvermetall. Wiss. Praxis* **2011**, *27*, 47–75.
- [40] J. R. Groza, A. Zavaliangos, *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, *287*, 171–177.
- [41] M. Omori, *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, *287*, 183–188.
- [42] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, *Adv. Eng. Mater.* **2014**, *16*, 830–849.
- [43] W. H. Bragg, *Proc. R. Soc. A* **1913**, *89*, 246–248.
- [44] W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. A* **1913**, *89*, 248–277.
- [45] R. Hord, Dissertation, TU Darmstadt, **2014**.
- [46] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [47] *LSR-3 Seebeck Resistivity 01*, *Materials Brochure*, Linseis Messgeräte GmbH, Selb.
- [48] J. Boor, C. Stiewe, P. Ziolkowski, T. Dasgupta, G. Karpinski, E. Lenz, F. Edler, E. Mueller, *J. Electron. Mater.* **2013**, *42*, 1711–1718.
- [49] J. de Boor, E. Müller, *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, *84*, 065102.
- [50] *Laserflash LFA 1000 ENG 01*, *Materials Brochure*, Linseis Messgeräte GmbH, Selb.
- [51] L. Clark III, R. Taylor, *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 714–719.
- [52] R. D. Cowan, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 926–927.
- [53] W. Parker, R. Jenkins, C. Butler, G. Abbott, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 1679–1684.
- [54] R. Taylor, L. Clark, *High Temp. High Pressures* **1974**, *6*, 65–72.
- [55] *DSC 404 F1 F3 D 0613*, *Materials Brochure*, Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb.
- [56] Micromeritics GmbH, Aachen.
- [57] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [58] L. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1966**, *145*, 561.
- [59] P. Hohenberg, W. Kohn, L. Sham, *Adv. Quantum Chem.* **1990**, *21*, 7–26.
- [60] K. Koepnik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1743–1757.
- [61] I. Opahle, K. Koepnik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14035–14041.
- [62] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- [63] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269.
- [64] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- [65] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.

- 
- [66] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1962**, *1*, 251–253.
- [67] R. Jaklevic, J. Lambe, A. Silver, J. Mercereau, *Phys. Rev. Lett.* **1964**, *12*, 159.
- [68] C. Herring, *Phys. Rev.* **1954**, *96*, 1163–1187.
- [69] N. Cusack, P. Kendall, *Proc. Phys. Soc.* **1958**, *72*, 898.
- [70] X. F. Zheng, C. X. Liu, Y. Y. Yan, Q. Wang, *Renew. sust. energ. rev.* **2014**, *32*, 486–503.
- [71] H. Goldsmid, *Materials* **2014**, *7*, 2577.
- [72] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105–14.
- [73] T. M. Tritt, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41*, 433–448.
- [74] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8616–39.
- [75] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, *MRS Bull.* **2006**, *31*, 188–194.
- [76] J. C. Zheng, *Front. Phys. China* **2008**, *3*, 269–279.
- [77] V. Ravi, S. Firdosy, T. Caillat, E. Brandon, K. Van der Walde, L. Maricic, A. Sayir, *J. Electron. Mater.* **2009**, *38*, 1433–1442.
- [78] G. J. Snyder, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2436–2438.
- [79] A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, G. Jeffrey Snyder, *Mater. Today* **2011**, *14*, 526–532.
- [80] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, K. Makita, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 368–374.
- [81] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen, Z. Ren, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2580–2584.
- [82] H. Goldsmid, *Proc. Phys. Soc. London Sec. B* **1956**, *69*, 203.
- [83] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, *Science* **2008**, *321*, 554–7.
- [84] S. N. Zhang, T. J. Zhu, S. H. Yang, C. Yu, X. B. Zhao, *J. Alloys Compd.* **2010**, *499*, 215–220.
- [85] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4670–4674.
- [86] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1873–1877.
- [87] T. Caillat, J. P. Fleurial, A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 1119–1125.
- [88] J. Fulmer, O. I. Lebedev, V. V. Roddatis, D. C. Kaseman, S. Sen, J. A. Dolyniuk, K. Lee, A. V. Olenov, K. Kovnir, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12313–23.
- [89] G. Schierning, R. Chavez, R. Schmechel, B. Balke, G. Rogl, P. Rogl, *Transl. Mater. Res.* **2015**, *2*, 025001.
- [90] J. P. Fleurial, T. Caillat, A. Borshchevsky, *Proceedings of the XIth International Conference on Thermoelectrics* **1994**.
- [91] A. Watcharapasorn, R. C. DeMattei, R. S. Feigelson, T. Caillat, A. Borshchevsky, G. J. Snyder, J. P. Fleurial, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 6213–6217.
- [92] G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 89–116.
- [93] S. Chen, Z. Ren, *Mater. Today* **2013**, *16*, 387–395.
- [94] J. E. Douglas, C. S. Birkel, M.-S. Miao, C. J. Torbet, G. D. Stucky, T. M. Pollock, R. Seshadri, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 183902.



- 
- [95] S. Katsuyama, R. Matsuo, M. Ito, *J. Alloys Compd.* **2007**, 428, 262–267.
- [96] K. R. Tarantik, J. D. König, M. Jägle, J. Heuer, J. Horzella, A. Mahlke, M. Vergez, K. Bartholomé, *Mater. Today* **2015**, 2, 588–595.
- [97] M. B. A. Bashir, S. Mohd Said, M. F. M. Sabri, D. A. Shnawah, M. H. Elsheikh, *Renew. sust. energ. rev.* **2014**, 37, 569–584.
- [98] G. Rogl, A. Grytsiv, K. Yubuta, S. Puchegger, E. Bauer, C. Raju, R. C. Mallik, P. Rogl, *Acta Mater.* **2015**, 95, 201–211.
- [99] C. S. Birkel, J. E. Douglas, B. R. Lettiere, G. Seward, N. Verma, Y. Zhang, T. M. Pollock, R. Seshadri, G. D. Stucky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 6990–6997.
- [100] C. Yu, T.-J. Zhu, R.-Z. Shi, Y. Zhang, X.-B. Zhao, J. He, *Acta Mater.* **2009**, 57, 2757–2764.
- [101] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1941**, 29, 244–255.
- [102] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742–760.
- [103] R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2639–2648.
- [104] G. A. Papoian, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2408–2448.
- [105] S. M. Kauzlarich, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, 10, 75–88.
- [106] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383–397.
- [107] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 682–704.
- [108] H. Schäfer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1985**, 15, 1–42.
- [109] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 805–834.
- [110] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, G. J. Snyder, *Dalton Trans.* **2007**, 2099–107.
- [111] J. H. Grebenkemper, S. Klemen, B. Albert, S. K. Bux, S. M. Kauzlarich, *J. Solid State Chem.* **2016**.
- [112] C. A. Uvarov, F. Ortega-Alvarez, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7617–7624.
- [113] G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, B. B. Iversen, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 458–463.
- [114] T. Zou, W. Xie, J. Feng, X. Qin, A. Weidenkaff, *J. Nanomater.* **2015**, 2015, 15.
- [115] H. Zhang, L. Fang, M.-B. Tang, H.-H. Chen, X.-X. Yang, X. Guo, J.-T. Zhao, Y. Grin, *Intermetallics* **2010**, 18, 193–198.
- [116] H. Zhang, M. Baitinger, M.-B. Tang, Z.-Y. Man, H.-H. Chen, X.-X. Yang, Y. Liu, L. Chen, Y. Grin, J.-T. Zhao, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1101–1104.
- [117] A. Mewis, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 1373–1376.
- [118] A. Mewis, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33B, 983–6.
- [119] A. Mewis, P. Blumstengel, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33B, 671–2.
- [120] B. Eisenmann, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 391, 241–254.
- [121] J. Mündelein, H. U. Schuster, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 925–928.
- [122] M. C. Schafer, N.-T. Suen, S. Bobev, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 16889–16901.
- [123] Y. Katsura, H. Takagi, *J. Electron. Mater.* **2013**, 42, 1365–1368.
- [124] B. Eisenmann, G. Cordier, H. Schaefer, *Z. Naturforsch. B* **1974**, 29, 457–459.
- [125] A. Mewis, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1977**, 32B, 351–2.
- [126] V. Ponnambalam, D. T. Morelli, *J. Electron. Mater.* **2013**, 43, 1875–1880.

- 
- [127] P Klüfers, A. Mewis, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 753.
- [128] J.-A. Dolyniuk, J. Wang, K. Lee, K. Kovnir, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 4476–4484.
- [129] D. Huo, T. Sasakawa, Y. Muro, T. Takabatake, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 2640.
- [130] B. Saparov, A. S. Sefat, *J. Solid State Chem.* **2012**, 191, 213–219.
- [131] L. Li, D. Parker, M. Chi, G. M. Tsoi, Y. K. Vohra, A. S. Sefat, *J. Alloys Compd.* **2016**, 671, 334–339.
- [132] V. Ponnambalam, D. T. Morelli, *J. Electron. Mater.* **2014**, 43, 1875–1880.
- [133] L. Vegard, *Z. Physik* **1921**, 5, 17–26.
- [134] M. Mansmann, *Z. Kristallogr.* **1965**, 122, 399–406.
- [135] M. I. McCarthy, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 8574–8582.
- [136] R. Wäppling, L. Häggström, T. Ericsson, S. Devanarayanan, E. Karlsson, B. Carlsson, S. Rundqvist, *J. Solid State Chem.* **1975**, 13, 258–271.
- [137] C. B. Shoemaker, D. P. Shoemaker, T. E. Hopkins, S. Yindepit, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 3573–3576.
- [138] H. Fjellvag, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand. A* **1986**, 40, 8–16.
- [139] A. Hellmann, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1357–1364.
- [140] E. Ganglberger, *Monatsh. Chem.* **1968**, 99, 557–565.
- [141] A. Mewis, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1980**, 35B, 620–5.
- [142] M. Reehuis, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, 50, 563–569.
- [143] K. Silsby, F. Sui, X. Ma, S. M. Kauzlarich, S. E. Lattner, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 6708–6716.
- [144] S. F. Matar, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 1641–1647.
- [145] B. Średniawa, R. Zach, P. Fornal, R. Duraj, A. Bombik, J. Tobola, S. Kaprzyk, S. Niziol, D. Fruchart, M. Bacmann, R. Fruchart, J. Stanek, *J. Alloys Compd.* **2001**, 317–318, 266–273.
- [146] L. Ma, F. Guillou, H. Yibole, X. F. Miao, A. J. E. Lefering, G. H. Rao, Z. F. Gu, G. Cheng, E. Brück, *J. Alloys Compd.* **2015**, 625, 95–100.
- [147] H. Barz, H. C. Ku, G. P. Meisner, Z. Fisk, B. T. Matthias, *Proc Natl Acad Sci USA* **1980**, 77, 3132–4.
- [148] V. Keimes, A. Mewis, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 1071–1073.
- [149] V. Keimes, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 35–38.
- [150] V. Keimes, A. Mewis, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 1351–1354.
- [151] S. Paschen, A. Bentien, S. Budnyk, A. M. Strydom, Y. Grin, F. Steglich in ICT '06. 25th International Conference on Thermoelectrics, **2006**, S. 168–171.
- [152] S. Rundqvist, M. Yhland, R. Dahlbom, J. Sjövall, O. Theander, H. Flood, *Acta Chem. Scand.* **1962**, 16, 992–998.
- [153] V. Keimes, D. Johrendt, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1699–1704.
- [154] H. Probst, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 597, 173–182.
- [155] V. Keimes, A. Mewis, *Z. Kristallogr.* **1993**, 207, 81.
- [156] V. Keimes, A. Hellmann, A. Mewis, C. Huhnt, N. Schütte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1653–1659.

- 
- [157] Y. J. Yan, X. F. Wang, R. H. Liu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, X. H. Chen, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 235107.
- [158] H. F. Wang, K. F. Cai, H. Li, L. Wang, C. W. Zhou, *J. Alloys Compd.* **2009**, *477*, 519–522.
- [159] D. Nakamura, M. Hedou, K. Uchima, Y. Takaesu, T. Nakama, K. Yagasaki, T. Fujiwara, T. Shigeoka, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, *JPS Conf. Proc.* **2014**, *3*.
- [160] J. V. Badding, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 354–358.
- [161] J. V. Badding, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 10–14.
- [162] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Z. Naturforsch. B, München, **2013**.
- [163] H. G. Von Schnering, W. Hoenle, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243–273.
- [164] M. Evain, R. Brec, S. Fiechter, H. Tributsch, *J. Solid State Chem.* **1987**, *71*, 40–46.
- [165] U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 218–224.
- [166] F. Grandjean, A. Gérard, U. Krieger, C. Heiden, D. J. Braun, W. Jeitschko, *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 261–264.
- [167] W. Jeitschko, D. J. Braun, *Acta Crystallogr. Sec. B* **1978**, *34*, 3196–3201.
- [168] M. Sugitani, N. Kinomura, M. Koizumi, S. Kume, *J. Solid State Chem.* **1978**, *26*, 195–201.
- [169] D. J. Braun, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *445*, 157–166.
- [170] U. Flörke, W. Jeitschko, *J. Less Common Met.* **1982**, *86*, 247–253.
- [171] W. Jeitschko, P. C. Donohue, *Acta Crystallogr. Sec. B* **1972**, *28*, 1893–1898.
- [172] B. M. Barry, E. G. Gillan, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2618–2620.
- [173] R. Juza, K. Bar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *283*, 231–245.
- [174] S. Fiechter, H. Tributsch, M. Evain, R. Brec, *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 543–549.
- [175] R. Alcántara, J. L. Tirado, J. C. Jumas, L. Monconduit, J. Olivier-Fourcade, *J. Power Sources* **2002**, *109*, 308–312.
- [176] F. Gillot, L. Monconduit, M. L. Doublet, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5817–5823.
- [177] D. C. S. Souza, V. Pralong, A. J. Jacobson, L. F. Nazar, *Science* **2002**, *296*, 2012–2015.
- [178] M. G. Kim, J. Cho, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1497–1514.
- [179] W. Biltz, F. Wiechmann, K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *234*, 117–129.
- [180] D. Paschke, J. Wallinda, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 206–213.
- [181] W. Jeitschko, R. Rühl, U. Krieger, C. Heiden, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1755–1762.
- [182] B. I. Noläng, L.-E. Tergenius, J. Songstad, K. Rundt, J. Sjöblom, T. G. Strand, V. F. Sukhoverkhov, *Acta Chem. Scand.* **1980**, *34a*, 311–312.
- [183] R. Rühl, W. Jeitschko, *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37*, 39–44.
- [184] W. Jeitschko, P. C. Donohue, *Acta Crystallogr. Sec. B* **1975**, *31*, 574–580.
- [185] D. B. Henge, M. Hermus, C. F. Litterscheid, N. Wagner, J. Beck, B. Albert, J. Brgoch, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8761–8768.
- [186] S. Burns, J. S. J. Hargreaves, S. M. Hunter, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 931–935.
- [187] J. Martin, R. Gruehn, *Solid State Ion.* **1990**, *43*, 19–22.
- [188] A. Knappschneider, C. Litterscheid, N. C. George, J. Brgoch, N. Wagner, J. Beck, J. A. Kurzman, R. Seshadri, B. Albert, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1710–1714.

---

## Danksagung

---

### Danke

An Frau Prof. Dr. Barbara Albert für die Möglichkeit in ihrem Arbeitskreis interessante Themen in meiner Doktorarbeit zu verfolgen und für die Betreuung während der Doktorarbeit.

An alle meine Kollegen, insbesondere

Dr. Hofmann für die Hilfe und Ratschläge bei vielen Themen.

Dr. Cordier und Frau Klemens für die Hilfe bei der Röntgendiffraktometrie.

Dr. Litterscheid für die unzähligen Ratschläge, Literaturrecherchen und Hilfe.

Herrn Schneider für die Bestimmung der Elementarverteilung mittels EDX.

An Sebastian Beutel, Dr. Christina Birkel, Lothar Bischoff, Stephanie Dolique, Dr. Murat Gürsoy, Christin Hamm, Dr. Roland Hord, Nalan Kalyon, Sebastian Klemenz, Matthias Möller, Andreas Reitz, Jörg Steffan, Halil Yildirim, Anne-Marie Zieschang und allen weiteren Kollegen für die gute Atmosphäre im Arbeitskreis und die vielen netten Unterhaltungen.

An meine Praktikanten und insbesondere an Jutta Kilschautzky und Pascal Lerner für ihre Motivation und Unterstützung im Labor.

An Dr. Johannes deBoor vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Köln für die thermoelektrischen Messungen.

An Norbert Wagner und Prof. Johannes Beck für die Messungen an  $\text{MnP}_4$  und Martin Hermus und Jakoah Brgoch für die theoretischen Berechnungen der  $\text{MnP}_4$ -Modifikationen.

An Jakoah Brgoch und Martin Hermus für die Kooperation bei  $\gamma\text{-MnP}_4$ .

An die Partner des INTEG-Projekts für die gute und interessante Zusammenarbeit und den wissenschaftlichen Austausch.

Der größte Dank geht an meine Familie, Freunde und vor allem Magdalena, die mich während meiner Arbeit unterstützt und motiviert haben.

**Vielen Dank!**

---

Dennis Henge  
Schuknechtstraße 47  
64289 Darmstadt

**Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 27. April 2016

\_\_\_\_\_  
Dennis Henge

---

Dennis Henge  
Schuknechtstraße 47  
64289 Darmstadt

**Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 27. April 2016

\_\_\_\_\_  
Dennis Henge

---

## Lebenslauf

### Schul- und akademische Ausbildung

06/2012 - 05/2016 Promotion, Arbeitskreis: Prof. Dr. Barbara Albert TU Darmstadt

12/2011 - 05/2012 Diplom-Arbeit, Arbeitskreis: Prof. Dr. Barbara Albert TU Darmstadt

10/2005 - 05/2012 Diplom-Studium: Chemie TU Darmstadt

09/1995 - 06/2004 Justus-Liebig-Schule, Gymnasium, Darmstadt

### Tätigkeiten

06/2012 - 05/2016 Wissenschaftlicher Mitarbeiter Arbeitskreis: Prof. Dr. Barbara Albert, TU Darmstadt

Darmstadt, den 27. April 2016

\_\_\_\_\_  
Dennis Henge